

Tesis de Posgrado

Estudios electroquímicos de sistemas hidrotérmicos con electrodo de Pared-Tubo

Trevani, Liliana Noemí

1997

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Trevani, Liliana Noemí. (1997). Estudios electroquímicos de sistemas hidrotérmicos con electrodo de Pared-Tubo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2954_Trevani.pdf

Cita tipo Chicago:

Trevani, Liliana Noemí. "Estudios electroquímicos de sistemas hidrotérmicos con electrodo de Pared-Tubo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1997. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2954_Trevani.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Y NATURALES

**Estudios Electroquímicos de Sistemas
Hidrotérmicos con
Electrodo de Pared-Tubo**

Autor:
Liliana Noemí Trevani

Directores de Tesis:
Dres. Horacio R. Corti y Ernesto J. Calvo

Departamento de Química Inorgánica,
Analítica y Química Física-INQUIMAE
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

-1997-

№ 2 9 5 4 J

52

Estudios Electroquímicos de Sistemas Hidrotérmicos con Electrodo de Pared-Tubo.

Resumen:

Se construyó una celda con electrodo de pared-tubo (EPT) para el estudio electroquímico de sistemas hidrotérmicos hasta 215°C y 100 bar. La celda contiene un chorro incidente sobre una pared (electrodo) donde las condiciones hidrodinámicas en la región de estancamiento están bien definidas y son equivalentes a las del electrodo de disco rotatorio y el EPT tiene accesibilidad uniforme.

Se estudiaron cuatro cuplas redox: $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, I_2 / I^- , quinona / hidroquinona y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Se obtuvo información de transporte en solución (coeficientes de difusión) y de cinética de transferencia de carga (coeficientes de transferencia de carga y constantes cinéticas). Se determinaron los parámetros de activación de dichos procesos. Finalmente se analizó la información obtenida teniendo en cuenta modelos de transporte en solución y de transferencia de carga.

Palabras clave: celdas electroquímicas, electrodos hidrodinámicos, difusión, coeficientes de difusión, transferencia de carga, electrodo de pared-tubo, alta temperatura, sistemas hidrotérmicos, hexacianoferrato(II), hexacianoferrato(III), ion ferroso, ion férrico, yoduro, quinona, hidroquinona.

Electrochemical Studies of Hydrothermal Systems using Wall-Tube Electrode.

Abstract:

A high temperature wall-tube electrode cell (WTE) for electrochemical studies in hydrothermal systems up to 215°C y 100bar was constructed. The cell contains a jet impinging on a wall (electrode) where the hydrodynamics in the stagnation region is well defined and the WTE has uniform accessibility and is equivalent to a rotating disc electrode.

Four couples redox were studied: $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, I_2 / I^- , quinone / hidroquinone, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Diffusion coefficients, heterogeneous kinetics constants and charge transfer coefficients were determined for the same systems. Finally the information was analyzed using transport models and charge transfer theories.

Keywords: electrochemical cells, hydrodynamics electrodes, diffusion, diffusion coefficients, charge transfer, wall-tube electrode, high temperature, hydrothermal systems, iron (II), iron (III), quinone, hidroquinone, iodide, ferrocyanide, ferricyanide.

A Martín y Matías
A Eduardo
A mis padres
A Carlos D'Alkaine

" Un buen día la alcaldía le encargó a un escultor un gran caballo para una plaza de una ciudad. El camión trajo al taller el bloque gigante de granito. El escultor empezó a trabajarlo subido a una gran escalera a golpes de martillo y cincel, los niños lo miraban hacer. Entonces los niños partieron de vacaciones rumbo a las montañas o al mar. Cuando regresaron el escultor les mostró el caballo terminado y uno de los niños, con los ojos muy abiertos, le preguntó: cómo sabías que adentro de aquella gran piedra había un caballo?"

Eduardo Galcano.

Agradecimientos:

- a Martín y Matías por todo.
- a Eduardo porque juntos somos mucho más que dos.
- a mi mamá y a Miguel en nombre de Martín y Matías.
- a Carlos D'Alkaine por los acuerdos y desacuerdos.
- a Roberto Fernández Prini por permitirme crecer con su grupo.
- a Ernesto Marceca por ser mi primer compañero y guía en el camino de la alta presión y los fierros.
- a Daniel y Darío por su constante apoyo y estímulo, por su amistad.
- a mis compañeros del Grupo de Termodinámica por todo, la química, la física, los cafés, los consejos y por sobre todo por su afecto, a Javier, Yasmine, Hugo, Diego, Vale, ojos, Dolores, Astrid, Diana, Karin, Leonardo, Holger y Ceci.
- a mis compañeros del Grupo de CNEA por su ayuda.
- a mis ex-compañeros de INTI por haberme acompañado en esta iniciativa.
- a Eliseo porque sin él mi chorruto no hubiera sido el que es, por sus consejos, su talento, sus ganas y nuestros almuerzos de trabajo.
- a mis compañeros del Grupo de Electroquímica por todos los consejos.
- a Ceci Bonazzola y a Silvana por su amistad.
- a Mireille por su apoyo efectivo y su amistad.
- a mis compañeros del Departamento de Química Inorgánica, por la ayuda y los momentos compartidos.
- a Jorge Bruno y a Daniel Fernández por sus clases de látex.
- a Enrique, quien antes de Eliseo me ayudó con los primeros prototipos.
- a Sergio y sus socios, por todas las veces que desinteresadamente me teflonaron las celdas.
- al Sr. Martorelli por el primer electrodo.
- a Andrea y Alicia por todo el apoyo que en estos años me brindaron y su cariño, por el aguante.

- a José, Maria Ester, Gusso, Juana, Alejandra y Claudia por su ayuda.
- a los que no nombro porque sería necesaria una lista verdaderamente interminable.
- Finalmente quiero agradecer especialmente
- a Horacio por todos los momentos compartidos, por su voluntad, por su franqueza y fundamentalmente por haberme enseñado a pelear los desafíos....
Por su afecto.
- a Ernesto por compartir conmigo su entusiasmo e ilusiones y por su afecto.

A ambos por los conocimientos transmitidos.

Índice General

1	Introducción	1
1.1	Electroquímica en sistemas hidrotérmicos	1
1.2	Electrodos hidrodinámicos	3
1.3	Electrodos de chorro-impactante	4
1.4	Electrodos de pared-tubo	5
1.5	Objetivos del trabajo	6
2	Teoría	9
2.1	Hidrodinámica y transporte de masa.	9
2.1.1	Características del agua como fluido.	9
2.1.2	Principio de similaridad de los flujos.	11
2.1.3	Ecuación de Hagen-Poiseuille para flujos en tuberías.	11
2.1.4	Concepto de capa límite.	13
2.1.5	Ecuaciones de movimiento de un fluido viscoso compresible.	14
2.2	Hidrodinámica de sistemas tipo chorro.	15
2.2.1	Chorro laminar libre	15
2.2.2	Chorro sumergido que impacta axialmente sobre una superficie.	17
2.3	Transporte de masa en sistemas tipo chorro sumergido.	25
2.3.1	Solución de Scholtz y Trass de la ecuación de convección-difusión.	26
2.3.2	Solución de Yamada y Matsuda de la ecuación de difusión-convección en la zona de pared-chorro de un chorro sumergido incidente sobre una pared.	29
2.3.3	Solución de Chin y Tsang de la ecuación de convección-difusión para un electrodo en la región de estancamiento.	31
2.3.4	Solución de Alberly y Bruchestein para un electrodo alojado en la región de estancamiento.	34
2.3.5	Otros estudios relacionados con la región de estancamiento.	34
2.4	Electrodos pared-tubo (EPT)	35
2.4.1	Curvas de corriente-potencial en un EPT.	36
2.4.2	Tratamientos utilizados para el análisis cinético.	37
3	Parte Experimental.	43
3.1	Celdas con electrodo de pared-tubo.	44

3.1.1	Celda de acero inoxidable con tornillo micrométrico.	44
3.1.2	Celda de acero inoxidable con pre-cámara.	45
3.1.3	Celda de titanio con pre-cámara.	50
3.2	Electrodo de trabajo.	52
3.3	Sistema de inyección y de control de temperatura/presión.	55
3.3.1	Limpieza del sistema de inyección.	58
3.4	Equipamiento.	58
3.5	Procedimiento de medida con los sistemas de alta presión.	59
3.5.1	Celdas de acero inoxidable.	59
3.5.2	Celda de titanio.	59
3.6	Medidas electroquímicas con electrodo de disco rotatorio.	60
3.7	Preparación de las soluciones.	62
4	Resultados.	63
4.1	Caracterización de la celda con EPT.	63
4.1.1	Velocidad de flujo	64
4.1.2	Distancia electrodo-tubo <i>H</i>	64
4.1.3	Concentración de la especie electroactiva.	65
4.1.4	Determinación de las constantes hidrodinámicas de celda.	66
4.1.5	Caracterización de la celda con microelectrodo.	67
4.2	Coefficientes de difusión.	70
4.2.1	Sistema: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	70
4.2.2	Sistema: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	74
4.2.3	Sistema: quinona-hidroquinona (Q/QH).	81
4.2.4	Sistema: I_2/I^-	88
4.3	Cinética de transferencia de carga.	96
4.3.1	Sistema: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	96
4.3.2	Sistema: quinona-hidroquinona (Q/QH).	102
4.3.3	Sistema: I_2/I^-	102
5	Discusión	111
5.1	Transporte de masa en el electrodo de pared-tubo.	111
5.2	Coefficientes de difusión	114
5.2.1	Efecto de la especiación sobre la difusión de iones	117
5.2.2	Determinación de los parámetros de activación para la difusión.	121
5.3	Cinética de transferencia de carga	127
5.3.1	Determinación de parámetros cinéticos.	127
5.3.2	Coefficientes aparentes de transferencia de carga.	128
5.3.3	Constantes de transferencia de carga y determinación de los parámetros de activación.	135
6	Conclusiones	139
	[Índices]iv	

Índice de Figuras

2.1	Distribución de velocidad en un fluido viscoso entre dos placas paralelas.	10
2.2	Flujo laminar en un tubo.	12
2.3	Capa límite hidrodinámica.	14
2.4	Líneas de flujo de un chorro libre laminar.	16
2.5	(I) Región del núcleo -(II) Región de chorro libre (III) Región de estancamiento-(IV) Región de pared-chorro.	18
2.6	Flujo en la zona de estancamiento.	20
2.7	Distribución de velocidad en el punto de estancamiento.	24
2.8	Transferencia de masa en la region de estancamiento y en la region de pared-chorro ($Re = 375$ y $Sc = 2.45$)	28
2.9	Modelo de capa de difusión de Nernst.	36
3.1	Representación esquemática de la celda con tornillo micrométrico: (1) celda, (2) tubería de platino, (3) sensor de temperatura, (4) electrodo de trabajo, (5) tornillo micrométrico, (6) extensión de bronce, (7) tobera, (8) salida al referencia y (9) contraelectrodo.	46
3.2	Esquema del electrodo de referencia de Hg/OHg de alta presión.	47
3.3	Representación esquemática de la celda con pre-cámara: (A) pre-cámara, (B) discos perforados, (C) anillos de zircaloy, (D) RPT100, (E) tobera, (F) electrodo de trabajo, (G) o'rings, (H) electrodo de referencia y (I) contra-electrodo.	48
3.4	Detalle de la tapa de la pre-cámara de la celda de acero.	49
3.5	Empaquetadura del electrodo de trabajo.	50
3.6	Fotografías de la celda de titanio con pre-cámara.	51
3.7	Esquema del electrodo de trabajo.	53
3.8	Fotografía del equipo para la construcción de los electrodos.	54
3.9	Esquema del sistema de inyección y control de temperatura-presión: (1) bomba HPLC, (2) módulo manométrico, (2') manómetro de aguja, (3) amortiguador de flujo, (4) refrigerante, (5) regulador de presión, (5') tubo de presurización, (6) horno o baño termostático y (7) potenciostato.	56
3.10	Esquema del sistema de operación de las celdas de acero inoxidable.	60
3.11	Esquema del sistema de operación de la celda de titanio.	61

4.1	Voltametría cíclica de ferro-ferricianuro sobre Pt a 40°C a una velocidad de barrido de 20 mV/s, $r_e = 0.05\text{cm}$, $d = 0.2\text{cm}$ y $H = 0.14\text{cm}$. a) $Q=0$ (Ix4) y b) $Q=4\text{ cm}^3/\text{min}$	64
4.2	Gráfico de i_l en función de $\omega^{1/2}$ para la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sobre Pt a 30°C ($r_e/d = 0.22$).	65
4.3	Gráfico de i_l en función de $\omega^{1/2}$ para la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 5 mM (●) y 10mM (○) sobre Pt a 25°C ($r_e/d = 0.25$ y $H/d = 1.0$).	66
4.4	Gráfico $\log(i_l)$ vs $\log(H/d)$, para la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sobre Pt a 30°C en función de la distancia electrodo-tubo, de abajo hacia arriba para caudales de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 cm^3/min	68
4.5	Gráfico I vs $\omega^{1/2}$ para la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sobre Pt a 25°C, $r_e = 50\text{ }\mu\text{m}$, $d = 0.075\text{cm}$ y $H = 0.1\text{ cm}$	69
4.6	Gráfico de Levich de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ sobre Pt, a 25°C (■), 30°C (●), 35°C (▲), 40°C (▼) y 45°C (◆), $r_e = 0.05\text{cm}$, $d = 0.2\text{cm}$ y $H = 0.14\text{cm}$ (p=40bar). a) $\eta=250\text{mV}$ b) $\eta=-250\text{mV}$	72
4.7	Gráfico de Cottrell (I vs $t^{-1/2}$) para la oxidación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sobre Pt a 25°C (●), 35°C (■) y 45 °C (◆) y una presión de 40 bar ($\eta=200\text{mV}$ y $r_e = 0.05\text{cm}$).	73
4.8	Curvas de polarización estacionarias para $[\text{Fe}^{2+}]=[\text{Fe}^{3+}]=1\text{mM}$ en Na_2SO_4 0.2 M y H_2SO_4 0.15M (pH=1.5) sobre Pt a una velocidad de barrido 5mV/s a) 33°C b) 50°C c) 85°C y d) 120°C (p=40bar).	76
4.9	Gráficos de Levich de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 1.5 a 40 bar a) $[\text{Fe}^{2+}]=[\text{Fe}^{3+}]=1\text{mM}$ 33°C (■), 50°C (▲), 85°C (◆) y 120°C (●) y b) $[\text{Fe}^{2+}]=[\text{Fe}^{3+}]=5\text{mM}$ 33°C (■), 55°C (▲), 75°C (◆) y 85°C (●) (p=40bar).	77
4.10	Gráficos de Levich para $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 0.5 a 40 bar a) Fe^{2+} 30°C (■), 50°C (●) y 100°C (◆) b) Fe^{3+} 30°C (■), 50°C (●) y 100°C (◆) (p=40bar).	78
4.11	Curva de polarización para $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre Pt en HClO_4 0.5M a 107°C y 40 bar. Velocidad de barrido=10 mV/s ($r_e = 50\mu\text{m}$).	80
4.12	Curvas de polarización estacionarias para quinona-hidroquinona 1mM sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M (pH=2) a una velocidad de barrido 20mV/s, a) 25°C b) 35°C c) 45°C y d) 60°C (p=40bar).	82
4.13	continuación e) 80°C, f) 90°C y g) 150°C.	83
4.14	Gráficos de Koutecky-Levich para la oxidación de hidroquinona 1mM sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 2 con electrodo de pared-tubo a) 25°C b) 35°C c) 45°C y d) 60°C (p=40bar).	85
4.15	continuación: e) 80°C y f) 90°C	86
4.16	Gráficos de Koutecky-Levich para la oxidación de hidroquinona 1mM sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 2, obtenidos con electrodo de disco rotatorio - a) 25°C, b) 30°C y c) 40°C.	87
4.17	Gráficos de Koutecky-Levich para la reducción de quinona 1mM sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 2 a) 60°C b) 80°C y c) 90°C (p=40 bar).	89

4.18	Curvas de polarización estacionarias de ioduro 10mM sobre Pt en NaHSO ₄ 0.2 M y velocidad de barrido 20mV/s a) 105°C y b) 130°C (p=40 bar).	91
4.19	Idem Fig. 4.18 c) 152°C y d) 215°C.	92
4.20	$I_{l,a}$ vs $\omega^{1/2}$ para la oxidación de I ⁻ sobre Pt en NaHSO ₄ 0.2 M a) 52°C y b) 180°C.	93
4.21	Gráfico de Levich para la oxidación de ioduro 10mM sobre Pt en NaHSO ₄ 0.2 M a 40 bar.	94
4.22	a) Curvas de corriente-potencial experimental y corriente reversible calculada b) $-\ln(m)$ vs η y c) I (x 0.1) vs η y $\ln(Y)$ vs η para [Fe(II)]=[Fe(III)]=5mM sobre Pt en Na ₂ SO ₄ 0.2 M pH 1.5 a 32°C y 40 bar.	98
4.23	a) Curvas de corriente-potencial experimental y corriente reversible calculada b) $-\ln(m)$ vs η y c) I (x 0.1) vs η y $\ln(Y)$ vs η para [Fe(II)]=[Fe(III)]=5mM sobre Pt en Na ₂ SO ₄ 0.2 M pH 1.5 a 75°C y 40 bar.	99
4.24	a) Curvas de corriente-potencial experimental y corriente reversible calculada b) $-\ln(m)$ vs η y c) I (x 0.1) vs η y $\ln(Y)$ vs η . para [Fe(II)]=[Fe(III)]=1mM sobre Pt en Na ₂ SO ₄ 0.2 M pH 1.5 a 85°C y 40 bar.	100
4.25	Curvas de corriente-potencial experimental y calculada para [Fe ²⁺]=[Fe ³⁺]=5mM sobre Pt en Na ₂ SO ₄ 0.2 M pH 1.5 a 107°C y 40 bar.	101
4.26	$\ln(Y)$ vs η para quinona-hidroquinona 1 mM sobre Pt en Na ₂ SO ₄ 0.2 M (pH=2).	103
4.27	Curvas de polarización de ioduro 10mM en NaHSO ₄ 0.2 M sobre Pt a una velocidad de barrido de 20 mV/s a) 18.0°C ($Q=0$), b) 52.5°C ($Q=0$) , c) 52.5°C ($Q=5 \text{ cm}^3/\text{min}$) y d) 105°C ($Q=0$).	105
4.28	n_{ap} vs $\ln \omega$ a) 52.5°C y b) 180°C.	106
4.29	$\ln(Y)$ vs E para la reacción de oxidación de I ⁻ 10mM sobre Pt en NaHSO ₄ 0.2 M a 105°C.	108
5.1	Radios efectivos (r) calculados con la relación de Stokes-Einstein para las temperaturas estudiadas a) Fe ²⁺ e Fe ³⁺ b) Fe(CN) ₆ ⁴⁻ y Fe(CN) ₆ ³⁻	115
5.2	Idem Fig. 5.1 para a) QH/Q y b) I ⁻	116
5.3	Coeficientes de difusión de NaCl(aq) y Cu ²⁺ (aq) en función de la temperatura.	120
5.4	a) Gráficos de Arrhenius ($\ln D$ vs T^{-1}) de Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻ en KNO ₃ 0.2M pH=10 b) idem a para Fe ²⁺ /Fe ³⁺ en Na ₂ SO ₄ 0.2M pH=1.5 y 0.5.	124
5.5	a) Idem Fig 5.4 a) QH en Na ₂ SO ₄ 0.2M pH=2.0 b) I ⁻ en NaHSO ₄ 0.2M	125
5.6	α_a y α_c para a) Fe ² /Fe ³⁺ sobre Pt en Na ₂ SO ₄ 0.2M pH = 1.5 y b) α_{ap}^a y α_{ap}^c Q/QH sobre Pt en Na ₂ SO ₄ 0.2M pH=2.	130

- 5.7 Gráficos de Tafel de I^-/I_2 10mM sobre platino en $NaHSO_4$ 0.05M a 52°C y 215°C (I expresada en A). 131
- 5.8 α_{ap} y pendientes de Tafel vs T a) oxidación de I^- 10mM sobre Pt en $NaHSO_4$ 0.2M b) oxidación de $(n-Pr)_4NBr$ sobre grafito pirolítico. . 134
- 5.9 Gráfico de Arrhenius para la constante de velocidad de Fe^{2+}/Fe^{3+} sobre platino en Na_2SO_4 0.2M a pH 1.5 137
- 5.10 Gráfico de Arrhenius para la constante de velocidad de Q/QH sobre platino en Na_2SO_4 0.2M a pH 2.0 138

Índice de Tablas

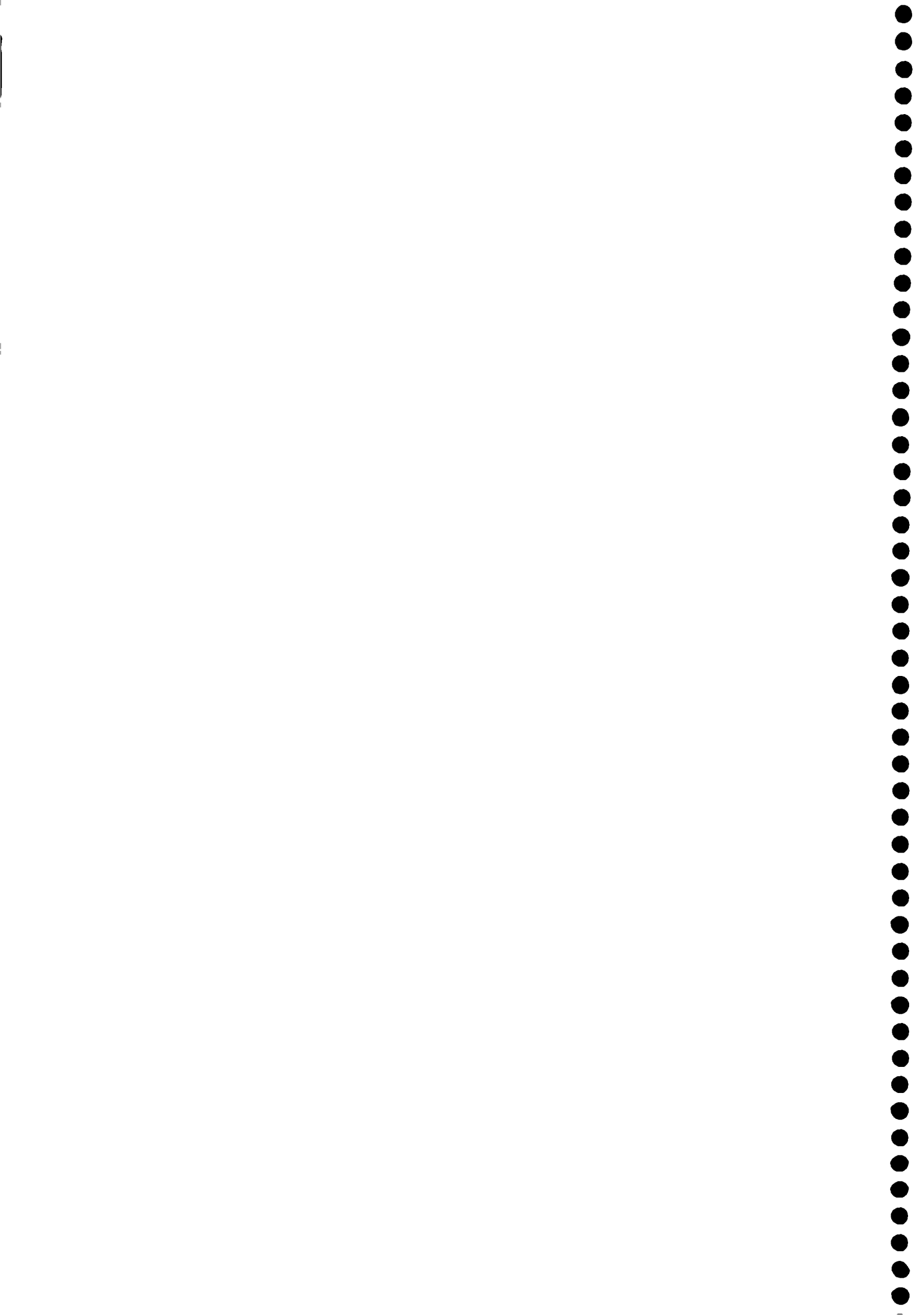
1.1	Parámetros de flujo para una EPT con toberas de 0.075cm y 0.2cm de diámetro	6
2.1	Viscosidad, densidad y compresibilidad de agua sobre la curva de saturación.	11
2.2	Distancias para el desarrollo de un perfil parabólico de velocidad en una tubería, $d=0.2\text{cm}$ por donde fluye agua a 25°C	13
2.3	Funciones ϕ, ϕ' y ϕ'' en la región de estancamiento de un chorro que impacta con simetría axial sobre una superficie.	23
2.4	Número de Schmidt (Sc) promedios para solutos disueltos en gases y líquidos.	27
3.1	Velocidades lineales para dos diámetros de tobera (d) típicos	52
4.1	Determinación de las constantes hidrodinámicas de celda α' y β' (Q en cm^3/min).	67
4.2	Coefficientes de difusión ($10^6\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en 0.2 M de KNO_3 (pH 10) en función de la temperatura (^a Cottrell, ^b RDE).	71
4.3	Pendientes de Levich ($A.\text{s}^{-1/2}$) y coeficientes de difusión ($10^6\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) de Fe^{3+} e Fe^{2+} en Na_2SO_4 0.2 M a pH 1.5 en función de la temperatura a 40 bar. ^a $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1\text{ mM}$, ^b $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 5\text{ mM}$ ($K-L$) indica que dichas pendientes corresponden a gráficos de Koutecky-Levich.	79
4.4	Pendientes de Levich ($A.\text{s}^{-1/2}$) y coeficientes de difusión ($10^6\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) de Fe^{3+} e Fe^{2+} 5 mM en Na_2SO_4 0.2 M a pH 0.5 en función de la temperatura a 40 bar ($K-L$) pendiente de Koutecky-Levich).	79
4.5	Coefficientes de difusión ($10^6\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) de Fe^{2+} en HClO_4 0.5M en función de la temperatura a 40 bar de presión.	81
4.6	Coefficientes de difusión ($10^6\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) de hidroquinona en Na_2SO_4 (pH 2.0) obtenidos con electrodo de pared-tubo y de disco rotatorio (p=40 bar).	88
4.7	Coefficientes de difusión ($10^6\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) de quinona en Na_2SO_4 (pH 2.0) obtenidos con electrodo de pared-tubo en función de la temperatura a una presión de 40 bar.	90

4.8	Coefficientes de difusión ($10^6 \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de yoduro en NaHSO_4 0.2 M en función de la temperatura a 40 bar.	95
4.9	Parámetros cinéticos para el sistema $[\text{Fe(II)}]=[\text{Fe(III)}]$ ¹ 1mM sobre Pt, ² 5mM en Na_2SO_4 0.2 M a pH 1.5 calculados a partir de los tratamientos de datos propuestos por Randles ^R e Iwasita ^I	97
4.10	Parámetros cinéticos para el sistema Q/QH sobre Pt en Na_2SO_4 pH=0.2	102
4.11	Parámetros cinéticos para orden 1 en yoduro. (^a promedio de las pendientes obtenidas a todos los caudales estudiados y ^b valores calculados con la máxima velocidad de transferencia de masa.)	108
4.12	Parámetros cinéticos para orden 2 en yoduro.	109
5.1	Coefficientes de transferencia de masa ($k_m/\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) para EDR (Hz) y EPT (cm^3/min) con $D = 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ y $\nu = 0.01 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ^a $d = 0.075 \text{cm}$ y ^b $d = 0.2 \text{cm}$	113
5.2	Valores calculados de k_m para I^- en NaHSO_4 0.2M, alcanzados en un EPT con un $d = 0.075 \text{cm}$ y un $Q = 20 \text{cm}^3/\text{min}$	113
5.3	Parámetros de activación para la difusión	123
5.4	Entropía de activación para la difusión (^a EDR y EPT ^b EDR).	126
5.5	Coefficientes de transferencia de carga para el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ a distintas concentraciones de Na_2SO_4 y H_2SO_4 a 25°C ^a tratamiento de Iwasita, ^b tratamiento de Randles y ^c electrodo de anillo en un jet turbulento.	129
5.6	$k_0 \cdot 10^3 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre Pt a 25°C.	135
5.7	Energías de activación ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre Pt	136
1	Parámetros a_{ij} de la ecuación de viscosidad del agua	143
2	Solubilidad (en $\text{mmoles} \cdot \text{dm}^{-3}$) de yodo en agua y energía libre de Gibbs estándar del equilibrio de solubilidad	144
3	Coefficientes de la ecuación 7.1	146
4	Capacidades caloríficas de I_2 , Ag y AgI	148
5	Energía libre de Gibbs de formación de AgI(s) y potenciales estándar de las cuplas AgI/Ag y I_2/I^-	148
6	Constantes de formación de complejos hierro-sulfato	150
7	Especiación de Fe^{2+} e Fe^{3+} en soluciones con sulfato	150

Abreviaturas y símbolos más usados

a	constante hidrodinámica (U/L).
a^*	constante hidrodinámica ($a.d/U$).
A	área del electrodo de trabajo.
B	factor ($nFC^\infty D^{2/3} \nu^{-1/6}$).
C	concentración.
C^∞	concentración analítica.
C_o^∞	concentración analítica de la especie oxidada.
C_r^∞	concentración analítica de la especie reducida.
C^s	concentración superficial.
C_o^s	concentración superficial de la especie oxidada.
C_r^s	concentración superficial de la especie reducida.
d	diámetro del tubo.
D	coeficiente de difusión.
D°	factor pre-exponencial de Arrhenius para la difusión.
D_o	coeficiente de difusión de la especie oxidada.
D_r	coeficiente de difusión de la especie reducida.
E	potencial de electrodo .
E°	potencial estandar.
E_D	energía de activación para la difusión.
E_a	energía de activación para la transferencia de carga.
f	F/RT
F	constante de Faraday.
g	número estequiométrico de Horiuti.
H	distancia pared-tubo.
h	constante de Planck.
I	corriente.
$I_{l,a}$	corriente límite anódica.
$I_{l,c}$	corriente límite catódica.
i	densidad de corriente (I/A).
$i_{l,a}$	densidad de corriente límite anódica.
$i_{l,c}$	densidad de corriente límite catódica.
i_o	densidad de corriente de intercambio.
k_o	constante de velocidad.
k_a	constante de velocidad anódica.
k_c	constante de velocidad catódica.
k_m	coeficiente de transferencia de masa.
k_B	constante de Boltzman.

m	parámetro de Iwasita.
n	número de electrones.
p	presión.
Q	flujo en volumen o caudal.
r_e	radio del electrodo.
r_t	radio del tubo.
T	temperatura absoluta.
t	temperatura °C.
U	velocidad de flujo lineal $(Q/\pi(d/2)^2)$.
U_u	componente de velocidad radial.
V_u	componente de velocidad axial.
u_u	componente de velocidad radial (región viscosa).
v_u	componente de velocidad axial (región viscosa).
Z_c	longitud de la región del núcleo del chorro.
z	carga del ion.
Sc	número de Schmidt.
$Re_{crítico}$	número de Reynolds crítico
Re	número de Reynolds.
Sh	número de Sherwood.
η	sobrepotencial.
ν	viscosidad cinemática del fluido.
ω	velocidad de rotación (s^{-1} o velocidad del fluido $(Q/r_t^3/s^{-10})$.
ω'	velocidad del fluido $(Q/2\pi r_t^3)$.
τ	tensión de corte.
μ	viscosidad (poise).
ρ	densidad .
κ	compresibilidad.
ψ	distancia adimensionalizada $(\frac{a}{\nu})^{1/2} z$.
δ_h	espesor de la capa hidrodinámica.
δ_N	espesor de la capa de difusión de Nernst.
$\Delta H^\#$	energía de activación para la transferencia de carga.
$\Delta S^\#$	entropía de activación para la transferencia de carga.
δ	distancia de salto.
α	coeficiente de transferencia.
α'	constante hidrodinámica.
α_{ap}	coeficiente de transferencia aparente.
α_{ap}^a	coeficiente de transferencia aparente anódico.
α_{ap}^c	coeficiente de transferencia aparente catódico.
β'	constante hidrodinámica.



Capítulo 1

Introducción



1.1 Electroquímica en sistemas hidrotérmicos

La necesidad de contar con información sobre propiedades de transporte de especies electroactivas y sobre la cinética de procesos redox en soluciones acuosas a altas temperaturas y presiones ha crecido en los últimos años debido al desarrollo de tecnologías que utilizan agua subcrítica y supercrítica. Muchos procesos geotérmicos naturales requieren también de esta información para su modelado.

El campo de la electroquímica en sistemas acuosos, en condiciones de alta temperatura y presión es un desafío experimental importante, ya que además de la problemática que implica trabajar con sistemas hidrotérmicos, la presencia de una interfaz que debe estar aislada del resto del sistema y satisfacer condiciones mínimas de limpieza potencia las dificultades.

Si bien existen en la literatura numerosos trabajos sobre corrosión en medio acuoso a alta temperatura y presión [1, 2], incluyendo la región supercrítica [3], todos ellos son fenomenológicos y solo es posible extraer conclusiones acerca de la cinética global de procesos que en general son muy complejos. Esto está ligado a las dificultades experimentales relacionadas con ambientes a alta presión y temperatura, que imponen severas restricciones al uso de celdas electroquímicas con condiciones hidrodinámicas bien definidas. Así, el electrodo de disco rotante (EDR), ampliamente utilizado en condiciones normales, ha sido poco empleado en estudios a alta temperatura [4, 5].

Los trabajos de Ellis y Hills [6, 7] donde se utiliza un electrodo gotero de mercurio y microelectrodos de platino para estudiar polarográficamente la reducción de iones cadmio, cinc, níquel, talio e indio hasta 250°C y el trabajo de Wojtowicz y

Conway [4], donde se describe un EDR para alta temperatura utilizado para estudiar la oxidación de H_2 y la cupla $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ hasta 90°C , pueden considerarse como pioneros dentro de la electroquímica en medios hidrotérmicos utilizando electrodos con hidrodinámica bien definida.

La complejidad de estas celdas hizo que se las dejara de usar y los estudios electroquímicos posteriores en medios acuosos a alta temperatura, excepto el de McBreen *et al* [5] que utiliza un EDR hasta 200°C , se realizaron en autoclaves donde la solución y el electrodo de trabajo se encuentran estáticos.

Tsionskii [8] utilizó una celda de vidrio de tres electrodos, inmersa en una autoclave donde la presión de vapor de agua en el interior de la celda de vidrio se compensa con nitrógeno comprimido en la parte externa. La operación de esta celda es muy compleja y con ella se estudió la evolución de H_2 sobre mercurio entre 20° y 205°C . Posteriormente estos estudios se extendieron hasta 300°C en H_2O y hasta 240°C en D_2O [9, 10]

Bard y colaboradores [11] utilizaron una celda electroquímica construida en alúmina (Al_2O_3) que contiene la solución presurizada a alta temperatura. Todos los sellos de presión, contruidos con PTFE (Teflón) se ubicaron en la región fría de la celda. Los electrodos de trabajo y auxiliar eran de platino, mientras que el electrodo de referencia era un alambre de cobre o de plata (cuasi-referencia). La solución se presurizaba con una bomba de alta presión y permanecía estática durante las experiencias.

Con esta celda se estudió el sistema $\text{Cu}/\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ sobre platino en soluciones de Na_2SO_4 y KCl hasta 300°C [11]. Los coeficientes de difusión de Cu(II) fueron determinados a partir de medidas cronoamperométricas mediante un tratamiento de Cottrell entre 22 y 245°C . En otro trabajo [12] estudiaron por voltametría cíclica las cuplas $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$, I^-/I_2 , Br^-/Br_2 y quinona/hidroquinona, determinando los coeficientes de difusión de I^- e hidroquinona hasta 375° y 300°C , respectivamente.

Más recientemente, el grupo de Bard [13] mejoró la celda electroquímica reemplazando la autoclave de alúmina por titanio pasivado, mientras que el electrodo de trabajo fue un microalambre de platino de $25\ \mu\text{m}$ de diámetro encapsulado en vidrio conteniendo PbO . La celda tenía un contraelectrodo de platino y al usar microelectrodos no requería electrodo de referencia. La solución en estudio, al igual que en el diseño anterior, está estacionaria respecto al electrodo. Con esta celda estudiaron nuevamente los coeficientes de difusión de I^- e hidroquinona hasta 385°C .

Otros estudios electroquímicos en medio acuoso a alta temperatura son los realizados por Nagy *et al.* [14, 15, 16] quienes analizan la dependencia con la temperatura de la cinética de transferencia de carga del sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre Au , en el ámbito de temperaturas entre 25° y 275°C , utilizando técnicas de relajación de salto de potencial.

Del breve resumen de resultados de esta Sección se desprende claramente que no existe hasta el presente una celda electroquímica capaz de operar en sistemas acuosos a alta temperatura y presión, en particular por encima de 100°C, en condiciones hidrodinámicas bien definidas, con control del transporte de masa y su descripción cuantitativa.

En los trabajos mencionados anteriormente, la información obtenida estuvo orientada mayoritariamente a la determinación de coeficientes de difusión y en muy pocos casos al estudio cinético de los procesos de transferencia de carga, los cuales en general están restringidos a temperaturas inferiores a los 80°C. Dentro de esta línea, pueden citarse los trabajos de Randles [17] y Weaver [18] quienes a partir de la determinación de los parámetros activación de reacciones redox simples, analizan la interacción ion-solvente en el estado de transición para la reacción de transferencia de carga heterogénea y los trabajos de Conway y MacKinnon [19, 20], Damjanovic *et al.* [21] y Gilcadi *et al.* [22] quienes analizan la dependencia de los coeficientes de transferencia de carga con la temperatura.

1.2 Electrodos hidrodinámicos

Este tipo de electrodos que trabajan en un régimen de convección forzada, permiten alcanzar condiciones reproducibles de transferencia de masa y paralelamente al restringir la zona de estancamiento a una pequeña región en las vecindades del electrodo, aumentar la corriente y por ende la sensibilidad [23].

Este tipo de electrodos se pueden clasificar en dos grandes grupos, aquellos que presentan una superficie uniformemente accesible, donde el coeficiente de transporte de masa es constante sobre toda la superficie, denominados genéricamente *electrodos uniformemente accesibles*:

- Disco rotatorio (EDR)
- Hemisfera rotante (EHR)
- Disco estacionario en flujo laminar
- Pared-tubo (EPT)

para diferenciarlos de los *no-uniformemente accesibles*, donde el coeficiente de transporte de masa varía sobre la superficie del electrodo:

- Tubo

- Canal
- Pared-Chorro
- Disco estacionario en flujo rotante.

Los electrodos rotantes, en cualquiera de las geometrías típicas, son de muy difícil implementación en sistemas a alta presión y temperatura dado que requieren un sello de presión en condiciones dinámicas. Los electrodos estáticos donde la solución fluye a un caudal volumétrico controlado son potencialmente más adecuados para sistemas hidrotérmicos, teniendo en cuenta que las bombas dosificadoras como las utilizadas en cromatografía líquida de alta presión (HPLC) permiten manejar y controlar caudales de hasta 100 cm³/min y presiones de hasta 50 MPa.

En este trabajo se intenta aplicar por primera vez un electrodo hidrodinámico para el estudio electroquímico de sistemas acuosos a alta temperatura. El tipo de electrodo escogido es del tipo chorro impactante (*impinging jet electrode*), en la geometría de pared-tubo, cuya característica principal es que presenta una superficie uniformemente accesible a la transferencia de masa.

1.3 Electrodos de chorro-impactante

En este tipo de electrodos la solución es inyectada a través de una tobera sobre una superficie plana ubicada perpendicularmente a la dirección del chorro, sobre la cual se encuentra alojado el electrodo de trabajo, cuya geometría típica es de disco.

Dependiendo de la relación de radios de la tobera y del electrodo, estaremos en presencia de un electrodo pared-tubo (EPT) o de un electrodo pared-chorro (EPC).

En el EPT la superficie del electrodo se encuentra dentro de la región de estancamiento, donde el espesor de la capa límite hidrodinámica y el coeficiente de transferencia de masa (k_m) son constantes. En el EPC, la parte periférica del electrodo se extiende en la región donde el espesor de la capa límite aumenta y k_m disminuye con la distancia radial.

1.4 Electrodos de pared-tubo

Las grandes ventajas que ofrece un electrodo *uniformemente accesible* en la interpretación de los procesos de electrodo, ha motivado que la geometría elegida para este trabajo sea la del EPT.

Matsuda [24] fue el primero en dar una expresión general para k_m en un EPT en términos de una constante hidrodinámica que, de acuerdo con los estudios empíricos de Chin y Tsang [25], puede relacionarse con los parámetros del electrodo y del chorro a través de

$$k_m = 1.51 \frac{D}{d} (Re)^{1/2} (Sc)^{1/3} \left(\frac{H}{d} \right)^{-0.054} \quad (1.1)$$

donde D es el coeficiente de difusión, d es el diámetro del tubo, H es la distancia electrodo-tubo, Re es el número de Reynolds que caracteriza al flujo ($Re = Ud/\nu$) y Sc es el número de Schmidt ($Sc = \nu/D$).

Esta última expresión para el EPT se puede reescribir, como se verá en el Capítulo 2, en una forma similar a la ecuación para el EDR.

$$k_m = 0.61 D^{2/3} \nu^{-1/6} \left(\frac{H}{d} \right)^{-0.054} \omega^{1/2} \quad (1.2)$$

donde:

$$\omega = 8Q/d^3 \quad (1.3)$$

es equivalente a la velocidad de rotación.

De este modo es posible obtener trabajando con altos caudales y toberas de pequeño diámetro, valores de ω muy superiores a los que se logran convencionalmente con un EDR, para el cual el límite mecánico impone una velocidad máxima de 1000 rad.s^{-1} .

La Tabla 1.1 muestra valores de ω calculados con la Ec. 1.3 que pueden lograrse con distintos valores de Q accesibles con bombas de HPLC, conjuntamente con una adecuada termostatación de la solución.

Tabla 1.1: Parámetros de flujo para una EPT con toberas de 0.075cm y 0.2cm de diámetro

Q cm^3/min	$d = 0.075cm$ $\omega/rad.s^{-1}$	$d = 0.075cm$ frec./rpm	$d = 0.2cm$ $\omega/rad.s^{-1}$	$d = 0.2cm$ frec./rpm
5.0	1580	15089	83	792
10.0	3161	30180	167	1595
15.0	4741	45270	250	2387
20.0	6321	60360	333	3183

1.5 Objetivos del trabajo

A pesar del notable avance que se registró en los últimos años en el conocimiento de propiedades de equilibrio en sistemas hidrotérmicos [26], no se ha evidenciado un éxito similar en cuanto al conocimiento de las propiedades de transporte o de la velocidad de reacciones homogéneas o heterogéneas. Como ejemplo, basta mencionar que no existe un modelo que permita predecir confiablemente la variación con la temperatura del coeficiente de difusión de una especie iónica o no-iónica en agua, siendo particularmente compleja la situación en el primer caso, debido a que la especiación cambia notablemente con la temperatura.

Cuando se trata de hacer estimaciones acerca del efecto de la temperatura sobre las velocidades de transferencia de carga sobre un electrodo inmerso en una solución acuosa a alta temperatura, los mecanismos propuestos para explicar resultados obtenidos en condiciones ambientes pueden ser ineficaces debido a cambios drásticos en las velocidades relativas de las diferentes etapas.

El objetivo general de este trabajo es el estudio electroquímico de sistemas hidrotérmicos con el fin de extender nuestro conocimiento de los sistemas acuosos a temperaturas superiores a la ambiente y especialmente a temperaturas superiores a 100°C, donde la presión de vapor de la solución supera la presión atmosférica y es necesario trabajar en sistemas cerrados a alta presión para evitar la ebullición y la pérdida de reactivos volátiles. Esto permitirá generar información sistemática sobre coeficientes de transporte y de transferencia de carga en condiciones de alta presión y temperatura y abrir el camino para el modelado de estos sistemas.

Para lograr este objetivo general se dividió el trabajo en varias etapas. La primera y más importante, pues de ella dependía el éxito del proyecto, fue el diseño y construcción de celdas electroquímicas de flujo con EPT con hidrodinámica bien

definida.

La segunda etapa comprendió la puesta a punto de estas celdas con EPT de modo de determinar la geometría óptima de funcionamiento y los parámetros hidrodinámicos de la celda.

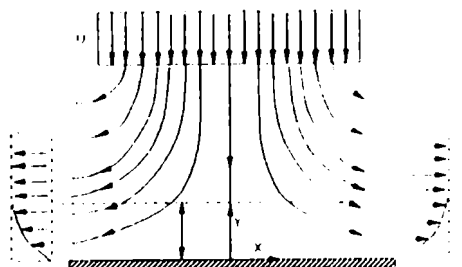
La tercera etapa consistió en la elección de cuplas redox para realizar los estudios de transporte de masa y de carga en función de la temperatura y las medidas electroquímicas propiamente dichas.

Finalmente, se analizaron los resultados obtenidos para los sistemas estudiados poniendo énfasis en:

- la determinación de coeficientes de difusión y su dependencia con la temperatura y la especiación en el medio acuoso.
- la determinación de parámetros cinéticos (k^o y α) y su dependencia con la temperatura.

Capítulo 2

Teoría



Este capítulo está dedicado a introducir los conceptos básicos, necesarios para describir el comportamiento hidrodinámico de los sistemas tipo chorro, con especial énfasis en la descripción de electrodos del tipo pared-tubo, por tratarse de la geometría seleccionada para este trabajo. Se incluyen también algunas de las expresiones utilizadas para el tratamiento de los resultados.

2.1 Hidrodinámica y transporte de masa.

2.1.1 Características del agua como fluido.

Los fluidos reales son capaces de transmitir tensiones normales (presiones) a la superficie de un sólido en contacto, tal como sucede con los fluidos perfectos y puede además transmitir tensiones tangenciales (fuerzas de fricción).

En el fluido real las atracciones intermoleculares hacen que el fluido se adhiera a la superficie de la pared, dando lugar a tensiones de corte, τ , proporcionales al gradiente de velocidad del fluido en la dirección perpendicular a la superficie, siendo la viscosidad, μ ($gm^{-1}s^{-1} = poise$), el factor de proporcionalidad.

$$\tau = \mu \frac{\partial u}{\partial y} \quad (2.1)$$

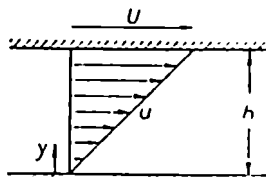


Figura 2.1: Distribución de velocidad en un fluido viscoso entre dos placas paralelas.

La viscosidad cinemática, ν ($cm^2.s^{-1} = stokes$), se define como:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (2.2)$$

donde ρ (gcm^{-3}) es la densidad del fluido.

Otra característica de los fluidos reales es su compresibilidad, definida como:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.3)$$

Dado que en este trabajo el fluido es esencialmente agua (ó soluciones acuosas) en un amplio ámbito de temperatura es conveniente conocer la viscosidad y la compresibilidad de la misma. Los valores entre 25° y 250 °C a la presión de saturación se resumen en la Tabla 2.1 [27]. A pesar del notable aumento de compresibilidad del agua por encima de 100°C, en el intervalo 25°-250°C puede considerarse como un fluido incompresible (el cambio de densidad es menor que 0.5%).

Tabla 2.1: Viscosidad, densidad y compresibilidad de agua sobre la curva de saturación.

$T/^{\circ}\text{C}$	$\mu \cdot 10^3 / \text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\nu \cdot 10^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\kappa \cdot 10^4 / \text{MPa}^{-1}$
25	8.904	0.99704	8.930	4.560
50	5.471	0.98798	5.537	4.436
75	3.778	0.97484	3.875	4.589
100	2.818	0.9583	2.940	4.950
150	1.824	0.9170	1.989	6.309
200	1.346	0.8647	1.557	9.009
250	1.065	0.7992	1.332	14.996

2.1.2 Principio de similaridad de los flujos.

Dos fluidos alrededor de cuerpos geoméricamente similares, con diferentes dimensiones y velocidades, serán similares si la relación entre las fuerzas de inercia y de fricción son iguales. Se demuestra que para el flujo de dos fluidos por una tubería de diámetro d , la relación de fuerza de inercia a fuerza viscosa es:

$$\frac{F_i}{F_v} = \frac{d\bar{U}}{\nu} = Re \quad (2.4)$$

que es la definición del número de Reynolds. Es decir, dos fluidos tienen flujos similares si el Re es igual para ambos.

2.1.3 Ecuación de Hagen-Poiseuille para flujos en tuberías.

La distribución de velocidad descripta en la Fig. 2.2 representa lo que se denomina flujo laminar.

El fluido se mueve bajo la influencia de un gradiente de presión en la dirección del flujo y de fuerzas de fricción (tensiones de corte) en la dirección perpendicular al mismo. Luego en ausencia de otras fuerzas sobre el sistema, la velocidad permanece constante.

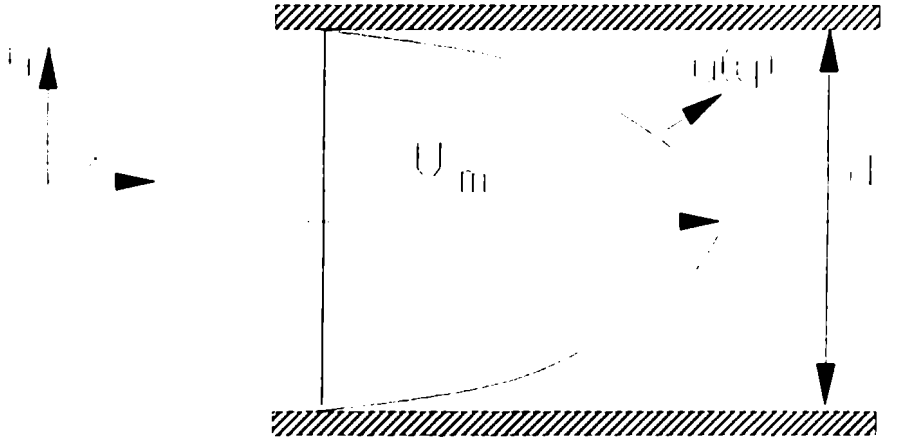


Figura 2.2: Flujo laminar en un tubo.

El flujo en volumen, Q , a través de una sección transversal se relaciona con la velocidad máxima (u_m) por la expresión:

$$Q = \frac{\pi r_t^2 u_m}{2} = \frac{\pi r_t^4 \Delta p}{8 \mu l} \quad (2.5)$$

conocida como ecuación de *Hagen – Poiseuille*. Para tener un perfil parabólico desarrollado en un 90 %, debe satisfacerse que, $U/U_{max} = 0.90$, luego el tiempo necesario será:

$$l_{0.90} = 0.11 \frac{d^2}{\nu} \quad (2.6)$$

mientras que la distancia recorrida por el fluido en dicho tiempo será:

$$l_{0.90} = \bar{U} l_{0.90} = 0.11 d R_e \quad (2.7)$$

El factor 0.11 se reduce a 0.035 para un perfil desarrollado en un 50 %. La Tabla 2.2 resume para distintos valores de Reynolds, la distancia necesaria para tener un perfil desarrollado en un 50% y un 90%.

Tabla 2.2: Distancias para el desarrollo de un perfil parabólico de velocidad en una tubería, $d=0.2\text{cm}$ por donde fluye agua a 25°C .

Re	$l_{0.5}/\text{cm}$	$l_{0.9}/\text{cm}$
10	0.07	0.225
100	0.7	2.25
300	2.10	6.75
1000	7.00	22.5

2.1.4 Concepto de capa límite.

Las fuerzas viscosas retrasan el movimiento de un fluido en una capa delgada cerca de una pared. En esta capa (Fig. 2.3) la velocidad del fluido aumenta desde cero en la pared hasta el valor que corresponde al flujo no viscoso.

El espesor de la capa límite hidrodinámica, δ_h , es un parámetro muy importante en problemas de transferencia de masa y calor. La estimación de su espesor es sencilla si suponemos que las fuerzas viscosas son despreciables frente a las inerciales fuera de la capa límite, mientras que son comparables dentro de ella.

Para el caso específico de fluidos en tuberías, medidas experimentales indican, que solo a bajos y moderados valores de Reynolds, el flujo puede ser descrito por la Ec. 2.5, que corresponde a un perfil parabólico de velocidad. A $Re > 2300$, es posible alcanzar un estado en el que se rompe la regularidad del movimiento y se produce la transición de régimen laminar a turbulento, a este valor se lo denomina Re crítico, el cual depende fuertemente de las irregularidades en la geometría del sistema.

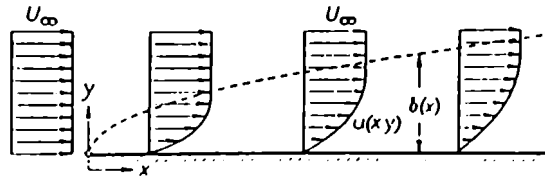


Figura 2.3: Capa límite hidrodinámica.

2.1.5 Ecuaciones de movimiento de un fluido viscoso compresible.

Determinación del perfil de velocidad.

Para un fluido incompresible el perfil de velocidad se obtiene resolviendo la ecuación de continuidad (Ec. 2.8) y la ecuación de Navier-Stokes (Ec. 2.9) con las condiciones de contorno apropiadas:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \text{div } \mathbf{v} = 0 \quad (2.8)$$

para un fluido incompresible la densidad no cambia en el sistema de referencia fijo al fluido, luego $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$.

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + G \quad (2.9)$$

que representa la primera ley de Newton ($F = m a$) para el fluido, P es la presión, G representa la convección natural debido a gradientes de densidad de la solución

y el término $\mu \nabla^2 \mathbf{v}$ representa las fuerzas de fricción. Esta ecuación es usualmente escrita de la forma:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \frac{\mathbf{G}}{\rho} \quad (2.10)$$

La ecuación de Navier-Stokes puede resolverse en forma analítica exacta en muy pocos casos simples, para problemas complejos puede resolverse utilizando técnicas de simulación computacional.

2.2 Hidrodinámica de sistemas tipo chorro.

2.2.1 Chorro laminar libre

En un chorro circular el gradiente de presión en la dirección axial puede despreciarse dado que el fluido que rodea al chorro imprime una presión constante al mismo. El flujo de momento total en la dirección axial, J , debe permanecer constante:

$$J = 2\pi\rho \int_0^\infty v^2 r dr = \text{cte} \quad (2.11)$$

La ecuación de movimiento en la dirección axial y la ecuación de continuidad en la versión simplificada de capa límite [28] se transforman en:

$$u \frac{\partial u}{\partial z} + v \frac{\partial u}{\partial r} = \nu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{v}{r} = 0 \quad (2.13)$$

donde v y u representan las componentes de velocidad axial y radial respectivamente.

Las componentes de velocidad que resultan de resolver las Ec. 2.12 y 2.13 son:

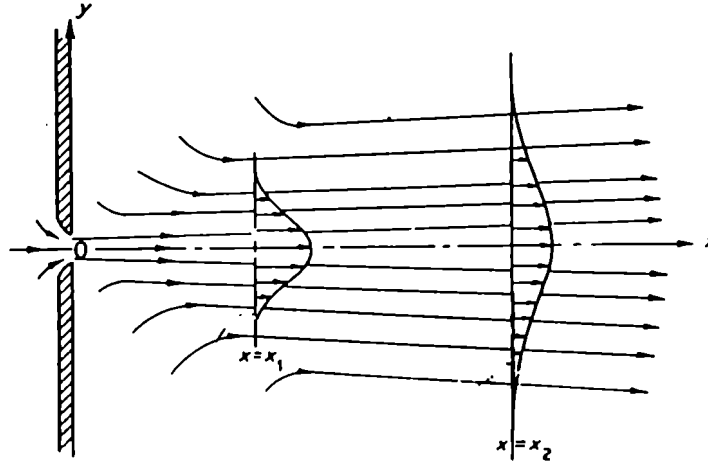


Figura 2.4: Líneas de flujo de un chorro libre laminar.

$$v = \frac{1}{4z} \left(\frac{3K}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\xi - \frac{\xi^2}{4}}{1 + \frac{\xi^2}{4}} \right) \quad (2.14)$$

$$u = \frac{3K}{8\pi\nu z} \frac{1}{\left(1 + \frac{\xi^2}{4} \right)^2} \quad (2.15)$$

donde $\xi = \gamma(r/z)$, siendo γ una constante de integración y $K = (J/\rho) = (16\pi\rho\gamma^2\nu^2)/3$

La forma en que evoluciona la componente u de velocidad se muestra en la Fig. 2.4. El flujo en volumen puede calcularse a partir de:

$$Q = 2\pi \int_0^\infty \nu r dr \quad (2.16)$$

por lo que $Q = 8\pi\nu z$.

El flujo en volumen es solo función del tipo de fluido (ν) y de la distancia a la tobera (z) e independiente de la diferencia de presión con la que el fluido deja el orificio, o la velocidad del chorro en dicho punto. Cuando el fluido abandona

la tobera a una velocidad mayor permanece angosto, mientras que si lo hace a menor velocidad se ensanchará rápidamente, arrastrando mayor cantidad de fluido estacionario.

2.2.2 Chorro sumergido que impacta axialmente sobre una superficie.

En la Fig. 2.5 se muestra el perfil de flujo desarrollado, cuando un chorro circular sumergido de diámetro d y velocidad lineal U impacta perpendicularmente sobre una superficie plana (pared) ubicada a una distancia H de la salida del tubo.

Según han establecido McNaughton y Sinclair [29] pueden presentarse cuatro tipos distintos de regímenes, en función de la relación entre d , H y la viscosidad cinemática ν del fluido o lo que es equivalente en función del número de Reynolds ($Re = Ud/\nu$).

- $Re < 300$: la difusión del chorro en el fluido circundante se hace importante y se habla de un flujo laminar disipado.
- $300 < Re < 1000$: flujo laminar.
- $1000 < Re < 3000$: región de transición entre ambos regímenes.
- $Re > 3000$: flujo turbulento.

El tratamiento hidrodinámico dependerá del tipo de perfil de flujo a la salida del tubo, el cual puede ser uniforme (velocidad constante a lo largo de la distancia radial-flujo turbulento) o puede tener un perfil no uniforme (flujo laminar).

Descripción de las características de flujo en cada región.

Región del núcleo (I)

Es la zona en la cual el perfil de velocidad del chorro deja de ser confinado y pasa a ser del tipo chorro libre. Aparece una zona de mezclado entre el chorro y el electrolito estacionario, lo que genera una zona denominada *núcleo*, donde las propiedades del

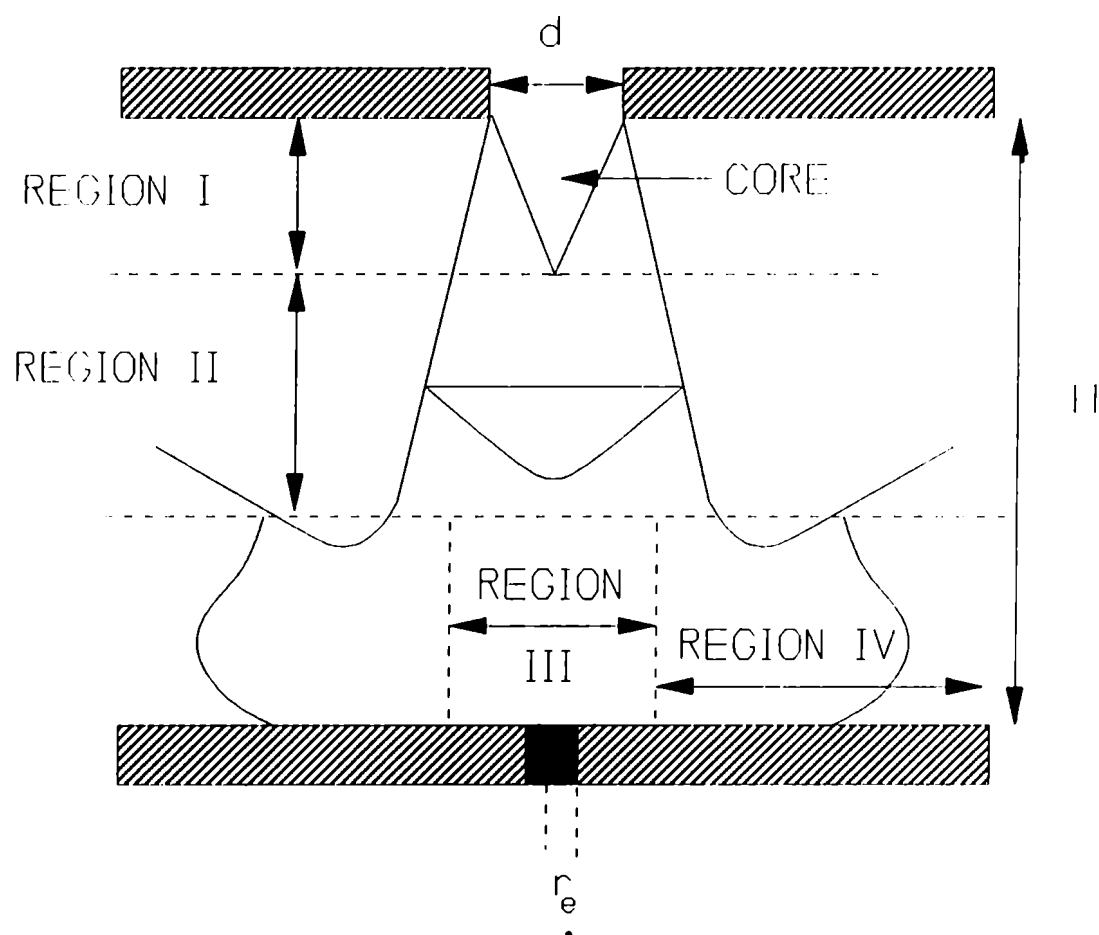


Figura 2.5: (I) Región del núcleo -(II) Región de chorro libre (III) Región de estancamiento-(IV) Región de pared-chorro.

fluido y la velocidad media en el centro del chorro son idénticas a las que tenía dentro del tubo.

En forma teórica Gauntner et al. [30] han analizado las distintas regiones de la Fig. 2.5 para régimen laminar y turbulento, obteniendo para la longitud del núcleo Z_c las siguientes expresiones:

- flujo laminar

$$Z_c = \frac{3Re\ d}{32} \quad (2.17)$$

- flujo turbulento

$$Z_c = 1.62\ d \quad (2.18)$$

En base a dichos resultados, solo para flujo laminar la longitud del núcleo es función del número de Reynolds.

Región de chorro libre(II).

Esta zona se extiende desde el vértice del núcleo hasta una distancia z de la pared, donde la velocidad en el centro del chorro es igual al 98 % de la velocidad que tendría en ausencia de la pared.

Región de estancamiento(III).

Es la zona en donde la pared defleca el chorro en la dirección radial. La velocidad axial del centro del chorro disminuye en forma inversamente proporcional al aumento de la distancia tubo-superficie y se hace nula en el punto de estancamiento. El flujo en esta región es irrotacional no-viscoso y el espesor de la capa límite hidrodinámica, δ_h , es casi independiente de la posición radial, cerca del punto de estancamiento ($r = 0$). Este aspecto, es lo que vuelve a este dispositivo interesante desde el punto de vista electroquímico, pues trabajando con electrodos suficientemente pequeños, respecto del tamaño del tubo, se puede suponer que el acceso de la solución a la superficie del electrodo es uniforme y por ende el coeficiente de transferencia de masa promedio sobre la superficie igual al valor local.

Tani y Komatsu [31] determinaron experimentalmente que la región de estancamiento se extiende entre $1.6d$ y $2.2d$ en la dirección axial y entre $1.6d$ y $3d$ en

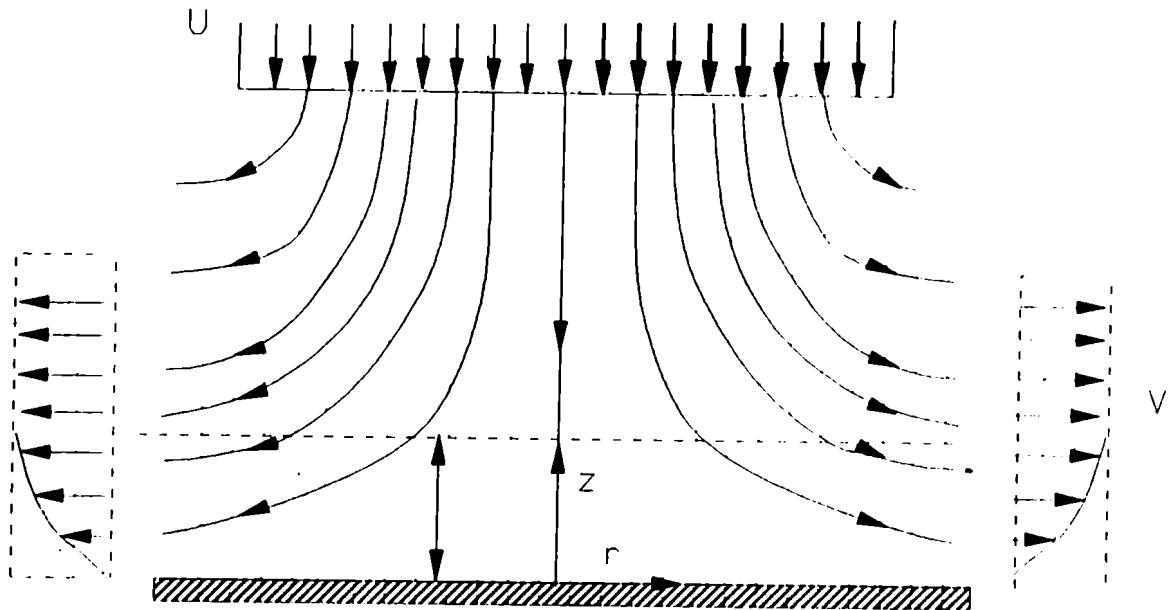


Figura 2.6: Flujo en la zona de estancamiento.

la dirección radial, con el punto de estancamiento en el centro del tubo. En esta región la ecuación de Navier-Stokes puede resolverse en forma exacta [28]. Para ello se recurre a coordenadas cilíndricas (r, ϕ, z) fijando el origen de coordenadas en el punto de estancamiento ($z=0$). Las componentes radial y axial del flujo fuera de la capa límite donde no hay fricción son U y V respectivamente, mientras que en la región viscosa son $u(r, z)$ y $v(r, z)$ (Fig. 2.6).

Las ecuaciones de Navier-Stokes en estas condiciones son:

$$u \frac{\partial u}{\partial r} + v \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \quad (2.19)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial r} + v \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right) \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} + \frac{\partial v}{\partial z} = 0 \quad (2.21)$$

dado que la componente de velocidad en la coordenada ϕ es nula, como así también las derivadas respecto a dicha coordenada:

$$u \frac{\partial u}{\partial r} + v \frac{\partial u}{\partial z} = \nu \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial ru}{\partial r} + \frac{\partial rv}{\partial z} = 0 \quad (2.23)$$

Las condiciones de contorno son:

$$u = v = 0 \quad z = 0$$

$$u = U \quad z = \infty$$

En la región sin fricción las componentes de velocidad que satisfacen la condición de continuidad se pueden escribir como :

$$U = ar \quad (2.24)$$

$$V = -2az \quad (2.25)$$

donde a es una constante. La presión viene dada por la ecuación de Bernoulli: si p_0 es la presión de estancamiento y p la presión en un punto arbitrario,

$$p_0 - p = \frac{1}{2} \rho a^2 (r^2 + 4z^2) \quad (2.26)$$

En el caso de flujo viscoso las expresiones de velocidad y presión adoptan la siguiente forma:

$$u = r f'(z) \quad (2.27)$$

$$v = -2f(z) \quad (2.28)$$

$$p_0 - p = \frac{1}{2} \rho a^2 (r^2 + f'(z)) \quad (2.29)$$

puede verificarse que una solución de la forma propuesta en las Ecs. 2.27 y 2.29, satisfacen la ecuación de continuidad. Las ecuaciones de Navier-Stokes permiten obtener las funciones $f(z)$ y $F(z)$:

$$f'^2 - 2ff'' = a^2 + \nu f''' \quad (2.30)$$

$$2ff' = a^2 F' - \nu f'' \quad (2.31)$$

Las condiciones de contorno son ahora:

$$f = f' = F = 0 \quad z = 0$$

$$f' = a \quad z = \infty$$

Definiendo las variables:

$$\xi = \left(\frac{a}{\nu}\right)^{1/2} z \quad (2.32)$$

$$f(z) = (a\nu)^{1/2} \phi(\xi) \quad (2.33)$$

la ecuación diferencial para la función $\phi(\xi)$ se simplifica a:

$$\phi''' + 2\phi\phi'' - \phi'^2 + 1 = 0 \quad (2.34)$$

La solución de esta ecuación fue dada por primera vez por Homann [32] en forma de una serie de potencias. Froessling [33] tabuló los valores de ϕ , $\phi' = u/U$ y ϕ'' , los cuales se resumen en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3: Funciones ϕ , ϕ' y ϕ'' en la región de estancamiento de un chorro que impacta con simetría axial sobre una superficie.

$\sqrt{2}\xi$	ϕ	ϕ'	ϕ''	$\sqrt{2}\xi$	ϕ	ϕ'	ϕ''
0.0	0.0000	0.0000	1.3120	2.4	1.1346	0.9760	0.0798
0.2	0.0127	0.1755	1.1705	2.6	1.2733	0.9853	0.0523
0.4	0.0487	0.3311	1.0298	2.8	1.4131	0.9912	0.0331
0.6	0.1054	0.4669	0.8910	3.0	1.5536	0.9949	0.0202
0.8	0.1799	0.5833	0.7563	3.2	1.6944	0.9972	0.0120
1.0	0.2695	0.6811	0.6283	3.4	1.8356	0.9985	0.0068
1.2	0.3717	0.7614	0.5097	3.6	1.9769	0.9992	0.0037
1.4	0.4841	0.8258	0.4031	3.8	2.1182	0.9996	0.0020
1.6	0.6046	0.8761	0.3100	4.0	2.2596	0.9998	0.001
1.8	0.7313	0.9142	0.2315	4.2	2.4010	0.9999	0.0006
2.0	0.8627	0.9422	0.1676	4.4	2.5423	0.9999	0.0003
2.2	0.9974	0.9622	0.1175	4.6	2.6837	1.0000	0.0001

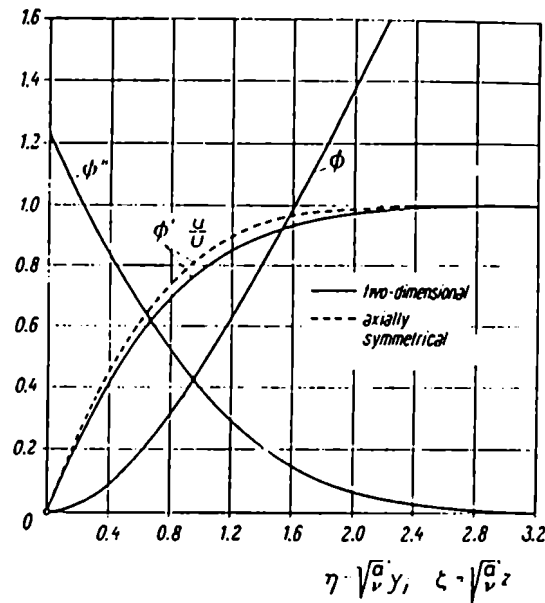


Figura 2.7: Distribución de velocidad en el punto de estancamiento.

En la Fig. 2.7 se muestra la forma de las funciones ϕ y ϕ' que son proporcionales a las velocidades u y v respectivamente. Estas soluciones quedan expresadas en función de la constante hidrodinámica α .

Región pared-chorro(IV).

Corresponde a la región donde la velocidad radial del fluido comienza a decrecer por intercambio de momento con la pared y el fluido circundante, consecuentemente el espesor de la capa límite comienza a aumentar en la misma dirección. Glauert [34] encontró que el flujo en la región pared-chorro podía dividirse en una capa interna donde influye la presencia de la pared, y una capa externa de flujo turbulento libre. La velocidad radial en el límite entre estas dos capas es máxima y viene dada por:

$$u_n = \frac{cte}{r^n} \quad (2.35)$$

donde $n = 1.14$. El decaimiento en la velocidad radial a lo largo de la pared es más rápido que en el chorro libre, donde $n = 1$. La región pared-chorro se va ensanchando en la dirección radial y el valor de $z_{1/2}$, Fig. 2.5, viene dada por:

$$z_{1/2} = \text{cte } d \left(\frac{r}{d} \right)^m \quad (2.36)$$

donde m varía entre 0.9 y 1 [30].

2.3 Transporte de masa en sistemas tipo chorro sumergido.

Desde el punto de vista electroquímico la región de interés es la zona próxima a la superficie del electrodo. La variación de la concentración (C) de la especie electroactiva en el tiempo en un sistema con convección forzada, tendrá dos contribuciones, una convectiva y otra difusional:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial r} - v \frac{\partial C}{\partial z} - w \frac{\partial C}{\partial \theta} + D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} \right) \quad (2.37)$$

donde u, v, w son las componentes de la velocidad en coordenadas polares y D es el coeficiente de difusión (cm^2s^{-1}) el cual se considera constante e independiente de la concentración y de la posición. La concentración de la especie electroactiva es función de las coordenadas r, z y del tiempo. Una variación de concentración puede venir dada por convección (primer término) o por difusión (último término del segundo miembro), donde no se ha considerado la migración debido a que dicha contribución al transporte se elimina al incorporar un electrolito soporte en alta concentración.

En estado estacionario, $\partial C / \partial t = 0$, el perfil de concentración es invariante en el tiempo y solo depende de las coordenadas r y z .

$$u \frac{\partial C}{\partial r} + v \frac{\partial C}{\partial z} + w \frac{\partial C}{\partial \theta} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} \right) \quad (2.38)$$

La Ec. 2.38 adopta distintas formas límites dependiendo de la zona relevante para una dada geometría.

- En la región de estancamiento (III), tanto la componente w , como las componentes $(\partial C/\partial \theta)_z = 0$, $(\partial C/\partial r)_z = 0$ se anulan y la Ec. 2.38 se reduce a:

$$v \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{1}{r^2} \quad (2.39)$$

- En la región de pared-chorro (IV), la Ec. 2.38 adquiere la forma:

$$u \frac{\partial C}{\partial r} + v \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.40)$$

2.3.1 Solución de Scholtz y Trass de la ecuación de convección-difusión.

Scholtz y Trass [35] calcularon el coeficiente de transferencia de masa para un chorro incidente con una distribución parabólica de velocidad 2.5, resolviendo en forma exacta las ecuaciones de capa límite [36], en términos del número de Sherwood definido como:

$$Sh = \frac{k_m d}{D} \quad (2.41)$$

Introducen una concentración adimensional:

$$\bar{C}_{(r,\eta)} = \frac{C_{(r,z)} - C_{(r,\infty)}^o}{C_{(r,0)} - C_{(r,\infty)}^o} \quad (2.42)$$

donde $\eta = z/\delta_h$ es la distancia adimensional a la pared, de forma tal que la concentración de especies que difunden en la capa hidrodinámica δ_h , puede escribirse como:

$$\bar{C}_{(r,\eta)} = C_{o(\eta)} + C_{2(\eta)} r^2 + C_{4(\eta)} r^4 + \dots \quad (2.43)$$

Obtuvieron una expresión de número de Sherwood en función de las fuerzas viscosa e inercial presentes en el sistema a través del número de Reynolds y de las propiedades convectivas y de difusión a través del número de Schmidt (ν/D).

Tabla 2.4: Número de Schmidt (Sc) promedios para solutos disueltos en gases y líquidos.

Tipo de solvente	$D/\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	$\nu/\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	Sc
aire	0.05	0.15	3
agua	$6 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-3}$	1500

$$\begin{aligned} \frac{2Sh}{Re^{1/2}} = & aSc^{0.361} + bSc^{0.386}\left(\frac{2r}{d}\right)^2 + cSc^{0.408}\left(\frac{2r}{d}\right)^4 + dSc^{0.424}\left(\frac{2r}{d}\right)^6 + \\ & + eSc^{0.433}\left(\frac{2r}{d}\right)^8 + fSc^{0.439}\left(\frac{2r}{d}\right)^{10} + gSc^{0.433}\left(\frac{2r}{d}\right)^{12} + \dots \end{aligned} \quad (2.44)$$

esta expresión es válida en el rango $0.05 < H/d < 0.5$. Los coeficientes $a - g$ se encuentran tabulados para Sc entre 1 y 10, pero pueden calcularse hasta $Sc = 1000$ con datos publicados por Scholtz [37]. El número de Sc en el caso de solutos en líquidos es generalmente mayor que 1000, como se muestra en la Tabla 2.4.

También verificaron [36] la validez de esta ecuación solo para el caso aire/naftaleno ($Sc = 2.45$), encontrando que el coeficiente de transferencia de masa en las proximidades del punto de estancamiento, $r/d < 0.1$, es independiente de la distancia radial para distintas distancias tobera-pared.

A distancias radiales mayores, se puede observar la transición entre la región de estancamiento y la zona de pared-chorro, ver Fig. 2.8

Los mismos autores encontraron [38] una expresión equivalente a la Ec.2.44, para la transferencia de masa en la región de pared-chorro, utilizando las velocidades u y v dadas por Glauert [34], obteniendo una dependencia del tipo:

$$Sh = 0.507lRe^{3/4}\left(\frac{2r}{d}\right)^{-5/4}[-I'(0)] \quad (2.45)$$

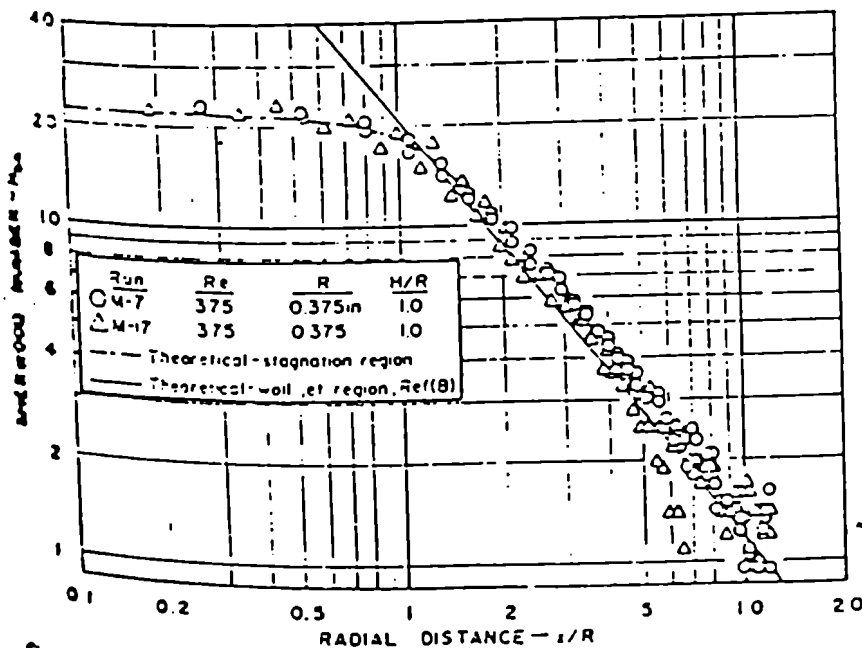


Figura 2.8: Transferencia de masa en la region de estancamiento y en la region de pared-chorro ($Re = 375$ y $Sc = 2.45$)

donde $[-\Gamma(0)]$, es el gradiente de concentración adimensional en la pared y es solo función del número de Schmidt. Para $Sc = 2.45$ esta función tiene el valor de 0.479. También verificaron experimentalmente esta ecuación para Sc variable entre 970 y 4400 y Re entre 300 y 5000. La distancia entre la tobera y la pared fue $H = 6$ mm y el diámetro de la tobera fue $d = 2.65$ mm. Encontraron que para $Re < 500$ y a una distancia radial de aproximadamente 15 mm se produce la separación de la capa límite con la formación de un vórtice toroidal centrado alrededor de la tobera, en estos casos k_m era menor que el predicho por la teoría. Para $Re = 5000$ observaron que la capa límite dejaba de ser laminar y el k_m medido era mayor que el teórico. Como puede verse en la Fig. 2.8, el valor de coeficiente de transferencia de masa predicho por la Ec. 2.44 intercepta al valor dado por la Ec. 2.45 para $r/d = 0.6$, de modo que las dos ecuaciones dan cuenta de la transferencia de masa en todo el ámbito de distancia radial.

2.3.2 Solución de Yamada y Matsuda de la ecuación de difusión-convección en la zona de pared-chorro de un chorro sumergido incidente sobre una pared.

Cuando el diámetro del electrodo es mayor que el del tubo (o chorro), estamos en el caso de un electrodo no uniformemente accesible. En este caso el coeficiente de transferencia de masa cambia cuando la distancia radial se extiende mas allá de la región de estancamiento. La primera solución para el coeficiente de transferencia de masa fue la dada por Scholtz y Trass [38], representada por la ecuación 2.45. Yamada y Matsuda [39] analizaron el caso utilizando la expresión obtenida por Glauert [34] para la componente radial de velocidad cerca de la pared:

$$u = \left(\frac{15G'}{2\nu r^3} \right)^{1/2} f'(\xi) \quad (2.46)$$

donde:

$$\xi = \left(\frac{135G'}{32\nu^3 r^5} \right)^{1/4} z \quad (2.47)$$

G es una constante, independiente de la posición radial y $f'(\xi)$ es un función cuya derivada en $z = 0$ vale $2/9$. Matsuda [40] demostró que el coeficiente de transferencia de masa en este caso viene dado por:

$$k_m = \frac{3^{4/3}}{\Gamma(1/3)} D^{2/3} R^{-2} \mu^{-1/3} \left(\int_0^R \nu^{3/2} \tau(r)^{1/2} dr \right)^{2/3} \quad (2.48)$$

donde:

$$\tau(r) = \mu \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (2.49)$$

es la función fricción que puede obtenerse a partir de la Ec. 2.1. Esta función queda expresada en términos de G y $f''(\theta)$. Este último parámetro vale $2/9$, según Yamada y Matsuda, G se puede expresar por $G = K'U^3d^4/128$, que coincide con la expresión dada anteriormente, excepto por el coeficiente de proporcionalidad K' . Integrando la expresión anterior se obtiene para el coeficiente de transferencia de masa:

$$k_m = 0.4248 K'^{1/2} D^{2/3} R^{-5/4} \nu^{-5/12} d U^{3/4} \quad (2.50)$$

En términos del número de Reynolds y de Schmidt, resulta:

$$k_m = 0.4248 K'^{1/2} D R^{3/4} Sc^{1/3} \left(\frac{d}{R^5} \right)^{1/4} \quad (2.51)$$

Yamada y Matsuda midieron la corriente límite en electrodos disco de radios entre 1.5 y 5 mm y toberas de 0.2 a 1 mm de diámetro para $Re < 1000$ y distancias H/d entre 2 y 20. Encuentran que en estas condiciones la constante $K'^{1/2}$ vale 0.86.

Albery y Brett [41, 42] obtuvieron para un electrodo de disco en la región de pared-chorro, una expresión equivalente a la de Yamada y Matsuda, utilizando las expresiones de velocidad de Glauert [34].

2.3.3 Solución de Chin y Tsang de la ecuación de convección-difusión para un electrodo en la región de estancamiento.

Chin y Tsang [25] resuelven la ecuación de difusión-convección Ec. 2.39, utilizando un método perturbacional. Las condiciones de contorno son:

$$\begin{aligned} C &= C_o & z &= 0 \\ C &= C^\infty & z &= \infty \end{aligned}$$

Supusieron válidas las expresiones de velocidad 2.24 y 2.25 propuestas por Homann [32] e introdujeron una concentración adimensionalizada $g(\eta)$ equivalente a la Ec. 2.42, empleada por Trass *et al.*, por lo que la ecuación de convección-difusión tiene la siguiente forma:

$$\frac{\partial^2 g}{\partial k^2} + 2Sc\phi(k)\frac{\partial g}{\partial k} = 0 \quad (2.52)$$

Mediante la expansión en serie de Taylor de $\phi(k)$ cerca de la pared ($z = 0$), utilizando los valores tabulados de Froessling (Tabla 2.3) se llega a:

$$\phi(k) = 0.656k^2 - 0.16667k^3 + 3.6444 \cdot 10^{-3}k^6 - 3.9682 \cdot 10^{-4}k^7 + \dots \quad (2.53)$$

La solución de la Ec. 2.52 por la técnica de perturbaciones sucesivas lleva a la ecuación:

$$g(\eta) = c_o + \frac{c_1}{Sc^{1/3}} + \frac{c_2}{Sc^{2/3}} + \frac{c_3}{Sc} + \frac{c_4}{Sc^{4/3}} + \frac{c_5}{Sc^{5/3}} + \dots \quad (2.54)$$

Al reemplazar estas expresiones en la ecuación de convección-difusión, Ec. 2.52, se obtiene un conjunto de ecuaciones diferenciales lineales que pueden integrarse en forma directa para obtener los coeficiente c_n en función de z . Luego es posible obtener el gradiente de concentración en $z = 0$ y de allí el coeficiente de transferencia de masa, que resulta:

$$k_m = 0.85002D \left(\frac{a}{\nu} \right)^{1/2} Sc^{1/3} g(Sc) \quad (2.55)$$

donde la función $g(Sc)$ converge muy rápidamente a 1 cuando Sc es grande.

$$g(Sc) = 1 - \frac{0.084593}{Sc^{1/3}} - \frac{0.016368}{Sc^{2/3}} - \frac{0.0057398}{Sc} + \frac{0.0014288}{Sc^{4/3}} + \dots \quad (2.56)$$

para $Sc \gg 1$ resulta:

$$Sh = 0.85002d \left(\frac{a}{\nu} \right)^{1/2} Sc^{1/3} \quad (2.57)$$

siendo la constante hidrodinámica a , un parámetro a determinar experimentalmente. Introduciendo la constante hidrodinámica adimensional $a^* = ad/U$, resulta:

$$Sh = 0.85002 Sc^{1/3} Re^{1/2} a^{*1/2} g(Sc) \quad (2.58)$$

Chin y Tsang analizaron la dependencia de la constante a^* con la geometría del sistema, encontrando que para la región de estancamiento solo es función de H/d , por lo que propusieron la siguiente expresión para el Sh :

$$Sh = \alpha' Sc^{1/3} Re^{1/2} g(Sc) f\left(\frac{H}{d}\right) \quad (2.59)$$

donde α' y $f(H/d)$ son parámetros de ajuste. A partir de un exhaustivo estudio de la información hidrodinámica y electroquímica disponible, de forma tal de poder analizar la dependencia de la constante a'' en distintas geometrías del tipo chorro, encontraron que solo la expresión desarrollada por Trass *et al.* Eq. 2.45 tiene una dependencia funcional de acuerdo a los resultados experimentales. Sin embargo, el poder predictivo es pobre, ya que los valores experimentales exceden en un 20% a los calculados.

Las expresiones que mejor ajustan dichos resultados son:

- flujo laminar ($Re < 2000$ y $0.1 < R/d < 0.5$):

$$Sh = 1.51 Re^{1/2} Sc^{1/3} g(Sc) (H/d)^{-0.054} \quad (2.60)$$

- flujo turbulento ($Re < 2000$ y $0.1 < R/d < 0.5$):

$$Sh = 1.12 Re^{1/2} Sc^{1/3} g(Sc) (H/d)^{-0.057} \quad (2.61)$$

Cabe recordar que para soluciones acuosas $g(Sc) \approx 1$.

La intensidad de corriente, está relacionada con el coeficiente de transferencia de masa promedio en el electrodo de la siguiente forma:

$$I = nk_m F A (C^\infty - C^\sigma) \quad (2.62)$$

donde F es la constante de Faraday, A el área geométrica del electrodo y n el número de electrones de la reacción, cuando $C^\sigma = 0$ se alcanza la corriente límite.

Introduciendo el valor de k_m obtenido en forma semiempírica (Ec. 2.60):

$$I_l = \lambda n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C^\infty (U/d)^{1/2} \quad (2.63)$$

donde $\lambda = 1.51(H/d)^{-0.054}$ es una constante para una dada geometría, U es la velocidad lineal en el tubo.

2.3.4 Solución de Alberty y Bruchestein para un electrodo alojado en la región de estancamiento.

Alberty y Bruchenstein [43] tratan de demostrar la equivalencia entre el EPT y las expresiones desarrolladas para electrodo de disco rotatorio EDR.

Resuelven la ecuación de convección-difusión (Ec. 2.39), y obtienen para la expresión de la corriente límite:

$$I_{\text{límite}} = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}(H/d)^{-0.054}C^{\infty}(Q/r_t^3)^{1/2} \quad (2.64)$$

equivalente a la del electrodo rotatorio cuando ω se expresa como Ec. 1.3 y la velocidad de rotación en rad.s^{-1} . El intervalo de validez es el mismo que el de Chin y Tsang, debido a que se adoptó el valor de la constante hidrodinámica empírica obtenida por ellos.

2.3.5 Otros estudios relacionados con la región de estancamiento.

Unwin *et al.* [44] verificaron los resultados de Chin y Tsang en el régimen laminar (Re entre 20 y 1100) implementando un sistema del tipo pared-tubo, pero utilizando microelectrodos.

Trabajaron con un electrodo de platino de radio igual a $25 \mu m$, toberas de 60 a $120 \mu m$ y distancias electrodo-tubo, H , entre $0.1d$ y $7d$. Usaron la cupla electroquímica ferro-ferricianuro y encontraron para α' un valor igual a 1.50.

En un trabajo posterior, Unwin *et al.* [45] utilizaron un microelectrodo con radio de $12.5 \mu m$, variando H/d entre 2.5 y 20, mientras que desplazaron la tobera sobre el plano de la pared, de modo de analizar como cambia el coeficiente de transferencia de masa con la posición radial y establecer los límites de la región de estancamiento. Encontraron que cuando H aumenta, la corriente decae más lentamente de su valor máximo con el desplazamiento radial, lo que es consistente con el perfil de flujo de

un chorro sumergido en el cual la zona de mezcla crece en ancho con la distancia a la tobera y la velocidad de flujo en volumen permanece constante.

Si bien el máximo de corriente lo obtuvieron cuando el centro del chorro está a unos $50 \mu\text{m}$ del centro del microelectrodo, resultados previos obtenidos trabajando en la región de I_L muestran un buen acuerdo con los resultados obtenidos por Chin-Tsang. Esto sugiere que la región de estancamiento se extiende hasta una distancia igual a un diámetro del centro del chorro, en la dirección radial respecto del punto de estancamiento.

2.4 Electrodo pared-tubo (EPT)

Frecuentemente es útil analizar los resultados obtenidos con electrodos hidrodinámicos a través del modelo de capa de difusión de Nernst, el cual supone que existe una zona de espesor δ_N ($\delta_N \ll \delta_h$) donde la única contribución al transporte masa sobre la superficie del electrodo es por difusión. Fuera de esta zona la convección es lo suficientemente eficiente, con lo cual la concentración es igual a la concentración en el seno de la solución Ec. 2.9.

El espesor de esta capa de difusión es fuertemente dependiente de la convección, el modelo tiene en consideración que un aumento en la velocidad de flujo debe necesariamente ir acompañado de una disminución de δ_N

La expresión que relaciona el flujo y δ_N en un EPT es igual a:

$$\delta_N = \frac{0.66\nu^{1/6}J^{1/3}}{\omega^{1/2}} \quad (2.65)$$

De forma tal que el flujo, a través de la capa de difusión puede ser expresado como:

$$J = \frac{D(C^\infty - C^s)}{\delta_N} = k_m(C^\infty - C^s) \quad (2.66)$$

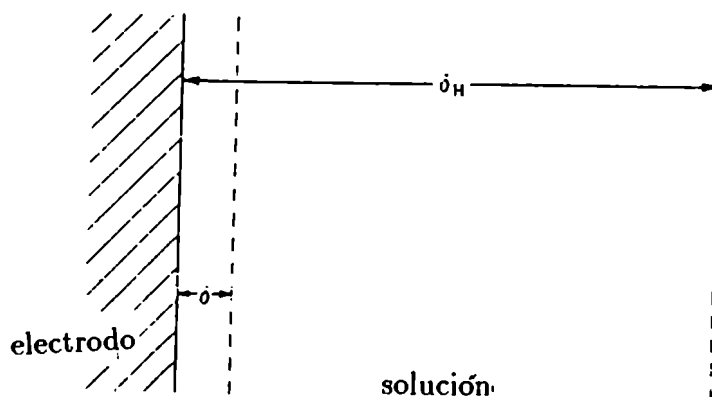


Figura 2.9: Modelo de capa de difusión de Nernst.

2.4.1 Curvas de corriente-potencial en un EPT.

La forma de la curva corriente-potencial para una reacción simple:



puede ser obtenida, a partir de las expresiones de I e I_l en función de k_m .

$$I = nFAk_m(C_r^\infty - C_o^\sigma) \quad (2.68)$$

$$I_{l,a} = nFAk_m C_r^\infty \quad (2.69)$$

A partir de las Ecs. 2.68 y 2.69, la concentración superficial de la especie reducida, C_r^σ , puede expresarse en términos de magnitudes accesibles experimentalmente I , I_l y C^∞ .

$$C_o^\sigma = \left(1 - \frac{I}{I_{l,c}}\right) C^\infty \quad (2.70)$$

operando con $I_{l,a}$ se puede obtener una expresión equivalente para la especie reducida C_r^σ

$$C_r^\sigma = \left(1 - \frac{I}{I_{l,a}}\right) C^\infty \quad (2.71)$$

Reemplazando en la ecuación de Nernst, las concentraciones superficiales en función de las corrientes límites, se obtiene la expresión que describe la curva corriente-potencial de una cupla reversible.

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I_{l,c} - I}{I - I_{l,a}} \right) \quad (2.72)$$

donde:

$$E_{1/2} = E_o' + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_r}{D_o} \right)^{2/3} \quad (2.73)$$

Como surge de la expresión anterior, la forma de la curva reversible es independiente de la velocidad de flujo y por ende una desviación de la linealidad en un gráfico de I vs $\omega^{1/2}$, sugiere algún paso cinético involucrado.

2.4.2 Tratamientos utilizados para el análisis cinético.

Para una reacción totalmente irreversible, tal que la contribución a la corriente de la reacción inversa pueda ser despreciada:

$$I_k = nFAk_c(E)C_o^\sigma \quad (2.74)$$

donde k_c representa la constante de velocidad del proceso de reducción. A través de las Ecs. 2.74 y la Ec. 2.68, se obtiene una expresión para la corriente, en la cual las contribuciones cinética y de transporte de masa son independientes.

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_{l,c}} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{1.51nFA D^{2/3} \nu^{-1/6} C^\infty (4Q/\pi d^3)^{1/2}} \quad (2.75)$$

Un gráfico de I^{-1} vs $(4Q/\pi d^3)^{-1/2}$ debe ser lineal, por lo que trabajando a distintos potenciales se puede obtener información cinética de la ordenada al origen.

De la misma forma puede derivarse la expresión de la corriente para una reacción cuasi-reversible:

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{nFA(k_c C_o^\infty - k_a C_r^\infty)} \left(1 + \frac{D_o^{-2/3} k_c + D_r^{-2/3} k_a}{1.51 \nu^{-1/6} (4Q/\pi d^3)^{1/2}} \right) \quad (2.76)$$

Tratamiento de Randles.

Una forma alternativa de estudiar procesos de cinética de transferencia de carga, en sistemas hidrodinámicos es a través del procedimiento descrito por Randles [46], según el cual para reacciones simples, como la descrita anteriormente, la corriente puede escribirse en función de las constantes de velocidad y las concentraciones superficiales de la especie oxidada y reducida.

$$I = nFA[k_a C_r^\sigma - k_r C_o^\sigma] \quad (2.77)$$

donde k_a y k_r son las constantes de velocidad de la reacción de oxidación y de reducción y A es el área geométrica del electrodo. Reemplazando las concentraciones superficiales por las expresiones dadas en las Ecs. 2.70 y 2.71:

$$I = nFAk_a C_r^\infty Y_1 \quad (2.78)$$

$$I = nFAk_r C_a^\infty Y_2 \quad (2.79)$$

donde:

$$Y_1 = \left[\left(1 - \frac{1}{I_{l,a}} \right) - \exp(-nf\eta) \left(1 - \frac{1}{I_{l,c}} \right) \right] \quad (2.80)$$

$$Y_2 = \left[\left(1 - \frac{1}{I_{l,a}} \right) \exp(nf\eta) - \left(1 - \frac{1}{I_{l,c}} \right) \right] \quad (2.81)$$

$$\eta = E - E_{eq} \quad (2.82)$$

$$f = F/RT \quad (2.83)$$

reemplazando k_a y k_r por $k_o e^{(1-\alpha)nf\eta}$ y $k_o e^{-\alpha nf\eta}$ respectivamente se obtienen las siguientes expresiones:

$$-\ln(nFAk^o C_r^\infty) - (1 - \alpha)nf\eta = \ln Y_1 \quad (2.84)$$

$$-\ln(nFAk^o C_a^\infty) + \alpha nf\eta = \ln Y_2 \quad (2.85)$$

A partir de gráficos de $\ln(Y_i)$ vs η se pueden calcular los coeficientes de transferencia de carga anódico y catódico y las constantes de velocidad en la intersección de dichas rectas a $\eta=0$.

Tratamiento de Iwasita et al.

Sistemas con marcado perfil cuasi-reversible pueden ser estudiados a través del procedimiento propuesto por Iwasita et al. [47] para sistemas bajo régimen convectivo-difusional.

Dicho tratamiento, introduce un parámetro m que relaciona la corriente reversible, I_{rev} (Ec. 2.87), con la corriente observada, I (Ec. 2.88). Para un EDR, m adopta la forma:

$$m = \frac{I_{rev}}{I} - 1 \quad (2.86)$$

$$I_{rev} = \frac{I_{l,c}[1 - \exp(f\eta)]}{[1 - (I_{l,c}/I_{l,a})\exp(f\eta)]} \quad (2.87)$$

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{Ai_o \exp(\alpha n F \eta / RT)} + \frac{[1 - (I_{l,c}/I_{l,a})\exp(f\eta)]}{I_{l,c}[1 - \exp(f\eta)]} \quad (2.88)$$

donde i_o es la densidad de corriente de intercambio y α el coeficiente de transferencia de carga. Debido a la equivalencia entre ambos dispositivos, la misma expresión puede ser utilizada en un EPT.

En el límite de $i_o \rightarrow \infty$, la Ec. 2.88 es igual a la Ec. 2.87.

Reemplazando las Ecs. 2.87 y 2.88 en la Ec. 2.86, se obtiene:

$$m = \frac{I_{l,c}/A}{i_o \exp(\alpha n F \eta / RT) [1 - (I_{l,c}/I_{l,a})\exp(f\eta)]} \quad (2.89)$$

A partir de los valores de I_{rev} y el parámetro m a distintos valores de sobrepotencial, puede calcularse la densidad de corriente de intercambio i_o y las constantes de transferencia de carga anódica y catódica a partir de las expresiones Ec. 2.90 y Ec. 2.91.

$$-\ln(m) = -\ln\left(\frac{I_{l,a}}{Ai_o}\right) + \alpha_a f \eta \quad (2.90)$$

$$-\ln(m) = -\ln\left(\frac{I_{l,c}}{Ai_o}\right) + \alpha_c f \eta \quad (2.91)$$

A altos sobrepotenciales anódicos y catódicos la dependencia será lineal y si el sistema se desvía del comportamiento reversible podrán obtenerse los parámetros cinéticos α e i_o .

La densidad de corriente de intercambio, está relacionada con la constante de velocidad k_o a través de la siguiente expresión.

$$i_o = i_o^\infty (C_o^\infty)^{1-\alpha} (C_r^\infty)^\alpha \quad (2.92)$$

donde: $i_o^\infty = nFk_o$ para una concentración 1 M.

Ecuación cinética generalizada

Para sistemas con mecanismos que involucran varias etapas, Parsons [48] propone un tratamiento generalizado de forma tal que la expresión de la corriente queda definida en la misma forma que para una reacción elemental.

$$i = nFk_o C_o^\infty \exp[n + n_i(1 - \beta)]fE \quad (2.93)$$

donde n representa el número total de electrones intercambiados hasta el paso determinante de la velocidad, n_i es el número de electrones involucrados en el paso determinante de la velocidad y β es el factor de simetría de dicha etapa.

Definiendo un $n_T(1 - \alpha) = n + n_i(1 - \beta)$, la expresión de la corriente queda expresada en la misma forma que para una reacción elemental.

$$i = i_o(\exp[n_T(1 - \alpha)\eta f] - \exp[-n_T\alpha\eta f]) \quad (2.94)$$

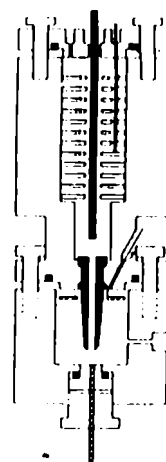
donde n_T ahora es el número total de electrones intercambiados. Finalmente teniendo en cuenta que el paso determinante de la velocidad puede ocurrir más de una vez (número estequiométrico (g) de Horiuti) y entonces el coeficiente de carga aparente se define como:

$$\alpha_{ap} = \frac{n_T\alpha}{g} \quad (2.95)$$

Un esquema similar se propone para el tratamiento de reacciones que involucran intermediarios adsorbidos, incluyendo el cubrimiento superficial en las expresiones de velocidad.

Capítulo 3

Parte Experimental.



En este Capítulo se describe el diseño, la construcción y puesta a punto de celdas electroquímicas con electrodos hidrodinámicos del tipo pared-tubo (EPT) [25, 44, 45] para estudios a alta temperatura y presión.

En nuestro caso el ámbito de trabajo será una solución de compromiso entre una adecuada termostatización de la solución y velocidades de transferencia de masa relevantes, por esta razón la región de flujo estudiada, no se corresponde con la de trabajos anteriores a temperatura ambiente, ya que estos sistemas han sido ampliamente difundidos, por las altas velocidades de transferencia de masa que pueden alcanzarse, con la única limitación que impone el sistema de inyección.

En este contexto para estudiar las distintas variables hidrodinámicas del sistema, se construyeron tres prototipos de celda. En el primer dispositivo, la tobera estaba acoplada a un tornillo micrométrico, que permitía determinar con mucha precisión la distancia entre esta y el electrodo de trabajo.

Problemas asociados con la corrosividad de los sistemas en estudio (particularmente en medio ácido) y la termostatización de la solución, hizo necesario introducir modificaciones en la celda y en el sistema de inyección. Por lo tanto se diseñó una segunda celda, modificando la primera con la incorporación de una pre-cámara.

Finalmente para minimizar problemas de corrosión se diseñó una tercer celda, en

la cual se utilizó titanio para la celda y accesorios. En todos los casos, la tolerancia máxima de presión fue de 150 bar y los cierres de presión fueron confeccionados en PTFE, vitón o silicona.

3.1 Celdas con electrodo de pared-tubo.

3.1.1 Celda de acero inoxidable con tornillo micrométrico.

La Fig. 3.1 muestra un esquema de la celda construida en primer lugar, de 60 cm³ de capacidad(1) de acero inoxidable AISI 316 y teflonada internamente, en la cual la solución se termostatiza al circular por 7 m de tubería de acero inoxidable del tipo utilizado en cromatografía de alta presión (HPLC) de 1/16" y 0.5 mm de diámetro interno arrollada sobre un cuerpo de bronce acanalado que actúa como amortiguador de pulsos (2). El sensor de temperatura(3) es una termocupla de hierro-constantan envainada en acero inoxidable, alojada a la salida del arrollamiento y que permite conocer la temperatura de la solución antes de ingresar a la celda e impactar sobre el electrodo de trabajo (4), un alambre de platino encapsulado en resina epoxi (VP5004 con 1% de Al₂O₃ como carga) polimerizada en estufa de vacío y posteriormente torneada a las dimensiones y forma final.

Debido a las características del pre-calentador, fue necesario adaptar al tornillo micrométrico (5), una extensión de bronce (6) acoplada a la tobera (7).

Con esta celda, solo se llevaron a cabo medidas en medio alcalino (pH=10) debido al tipo de materiales utilizados, por lo que se optó por trabajar con un electrodo de referencia de Hg/HgO/NaOH 1M, alojado en la línea de presión y a temperatura ambiente, la tubería de HPLC cumple el rol de capilar de Luggin (8). El electrodo de referencia de alta presión se construyó siguiendo los lineamientos básicos descritos en la literatura [49], para la elaboración de electrodos de referencia convencionales (ver Fig. 3.2).

El contraelectrodo es un alambre de platino (9) alojado en la celda y aislado electricamente de la misma a través de un cateter de PTFE.

3.1.2 Celda de acero inoxidable con pre-cámara.

Esta celda (ver Fig. 3.3) también construída en acero inoxidable (AISI 316) es una modificación de la anterior, donde el arrollamiento de acero inoxidable se reemplazó por 2 m de tubería de platino de 0.75 mm diámetro interno, para evitar la presencia de posibles productos de corrosión del acero inoxidable y la tapa por una pre-cámara teflonada internamente de 200 cm³ de capacidad (A). Para garantizar una adecuada termostatación, una serie de discos perforados y teflonados (B) promueven el mezclado de la solución que ingresa. Se eliminó el tornillo micrométrico y la distancia electrodo-tubo fue mantenida constante en cada experimento, por medio de anillos de zircaloy de espesor variable (C).

El sensor de temperatura, una termoresistencia de platino-RPT100 (D), envainada en zircaloy, localizada en cerca del tubo (E) también de zircaloy, permite registrar la temperatura de la solución antes que incida sobre el electrodo de trabajo (F). Para las piezas difíciles de teflonar por su geometría, se utilizó zircaloy por ser una aleación que se caracteriza por su inercia química en medios hidrotérmicos debida a la formación de un óxido resistente a la corrosión y aislante eléctrico.

La celda y la pre-cámara, se encuentran comunicadas únicamente por la tobera, y dos o-rings de silicona (G) actúan como sellos.

No se eliminó la posibilidad de utilizar electrodos de referencia externos pero se optó por trabajar con cuplas redox y un alambre de platino localizado en la pre-cámara (H), en todos los casos que fuera posible. Si bien la ubicación y dimensiones del electrodo de trabajo no se modificó, fue necesario reemplazar la resina epoxi por vidrio blando, debido a problemas de contaminación al aumentar la temperatura. El contraelectrodo (I) no se modificó.

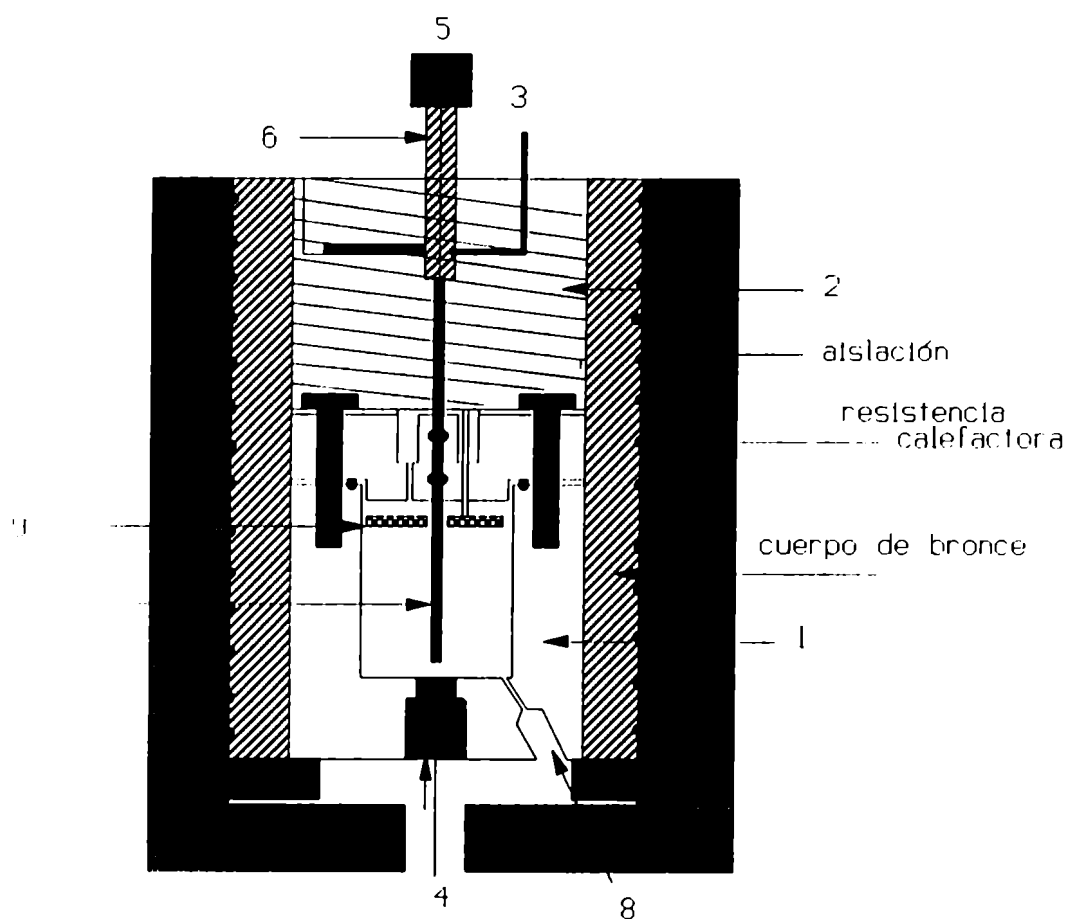


Figura 3.1: Representación esquemática de la celda con tornillo micrométrico: (1) celda, (2) tubería de platino, (3) sensor de temperatura, (4) electrodo de trabajo, (5) tornillo micrométrico, (6) extensión de bronce, (7) tobera, (8) salida al referencia y (9) contraelectrodo.

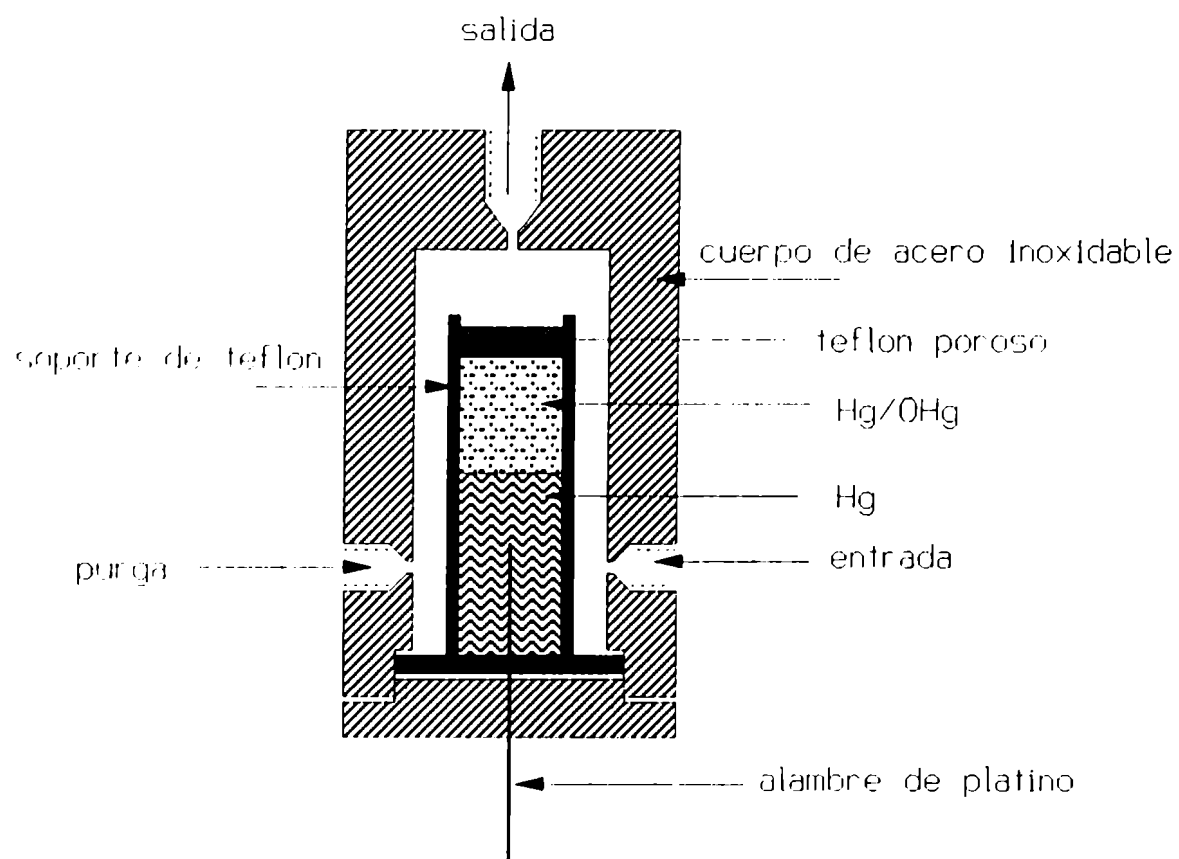


Figura 3.2: Esquema del electrodo de referencia de Hg/OHg de alta presión.

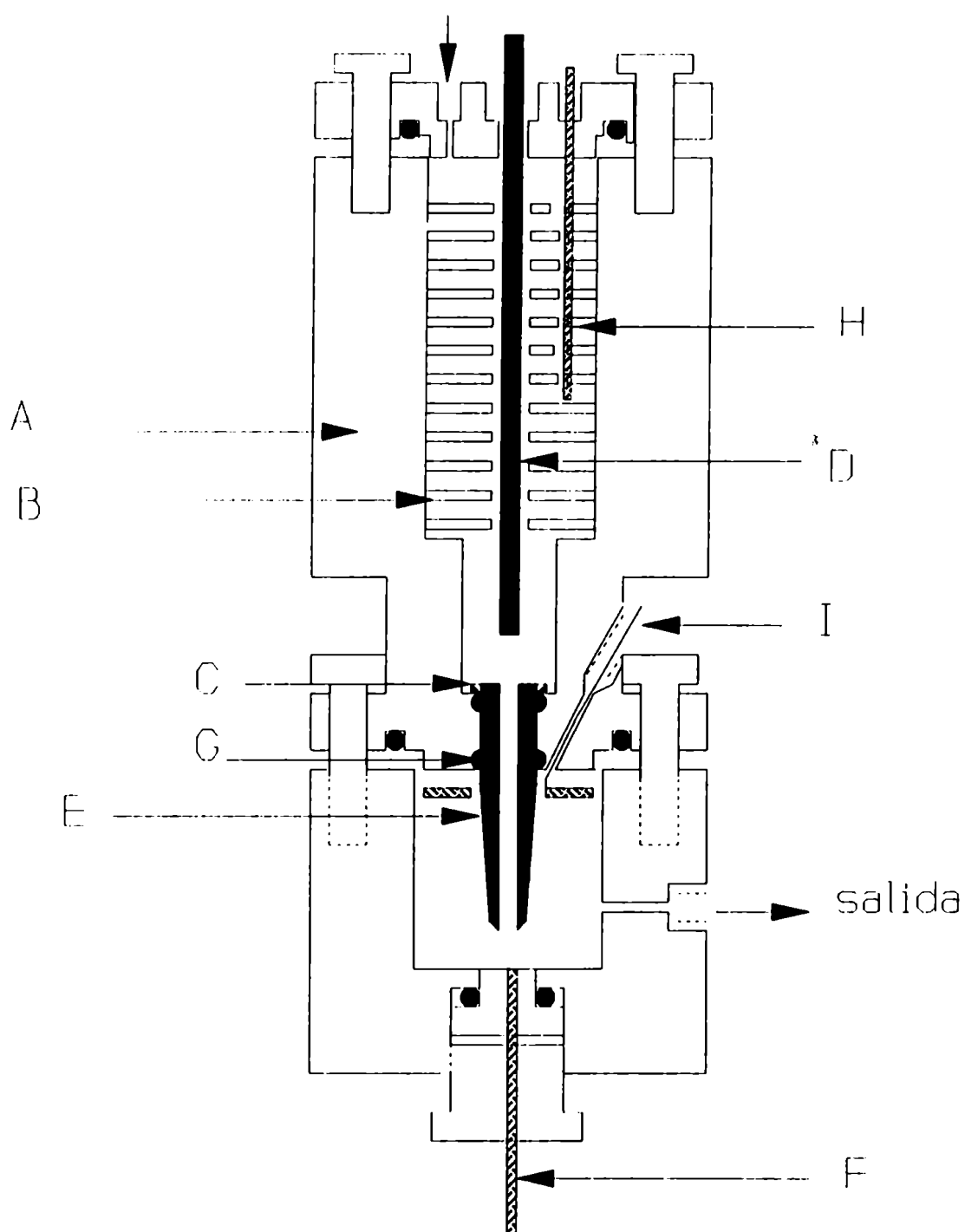


Figura 3.3: Representación esquemática de la celda con pre-cámara: (A) pre-cámara, (B) discos perforados, (C) anillos de zircaloy, (D) RPT100, (E) tobera, (F) electrodo de trabajo, (G) o-rings, (II) electrodo de referencia y (I) contra-electrodo.

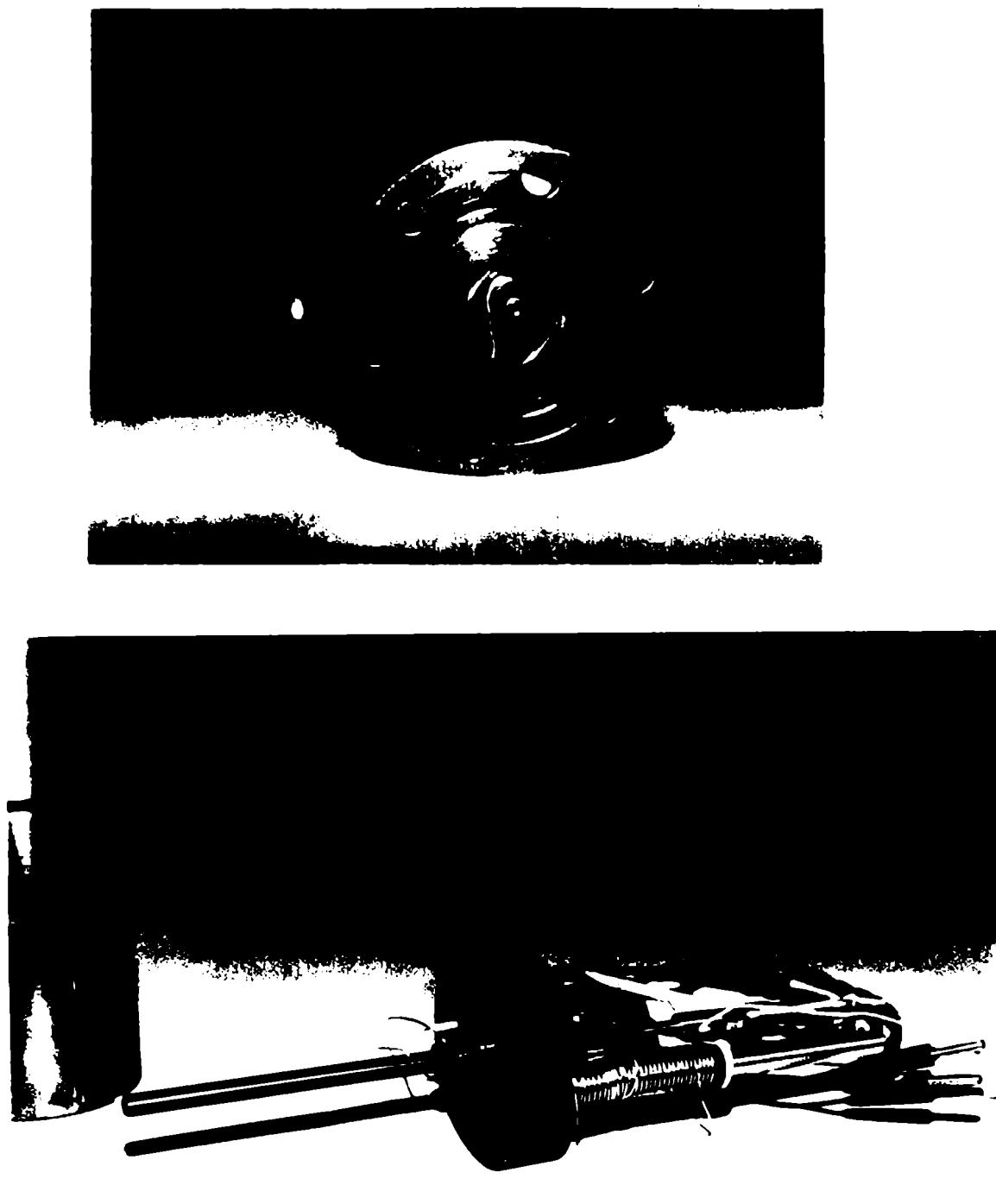


Figura 3.4: Detalle de la tapa de la pre-cámara de la celda de acero.

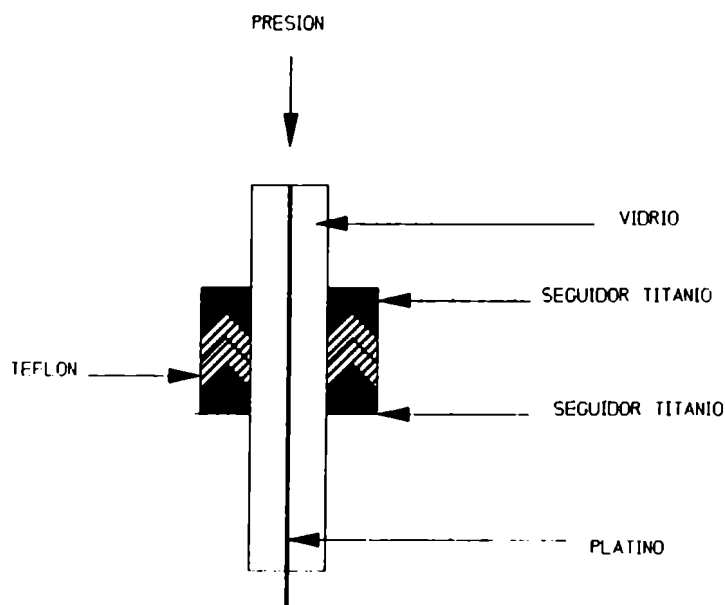


Figura 3.5: Empaquetadura del electrodo de trabajo.

3.1.3 Celda de titanio con pre-cámara.

Esta celda equivalente a la celda de acero inoxidable con pre-cámara, incorpora microelectrodos por lo que se modificó el soporte del electrodo de trabajo y por ende la celda. El alambre de platino se envainó en tubo capilar de vidrio soda y se utilizó una empaquetadura del tipo "chevron" como sello de presión (ver Fig. 3.5).

El tiempo de residencia de la solución en la pre-cámara aumenta y es más eficiente la termostatización, debido a que al reducir el tamaño del electrodo de trabajo, se puede utilizar toberas de menor diámetro y alcanzar velocidades lineales de flujo equivalentes a las de las celdas anteriores a caudales mucho menores (ver Tabla 3.1).

El tamaño de la celda y la pre-cámara se redujeron considerablemente con respecto a los diseños anteriores, siendo sus volúmenes aproximados de 10 y 100cm³ respectivamente y se conservó la tubería de platino a la entrada de la pre-cámara para que la solución ingrese con una temperatura próxima a la de trabajo.

3.1 Celda con electrodo de pared tubo

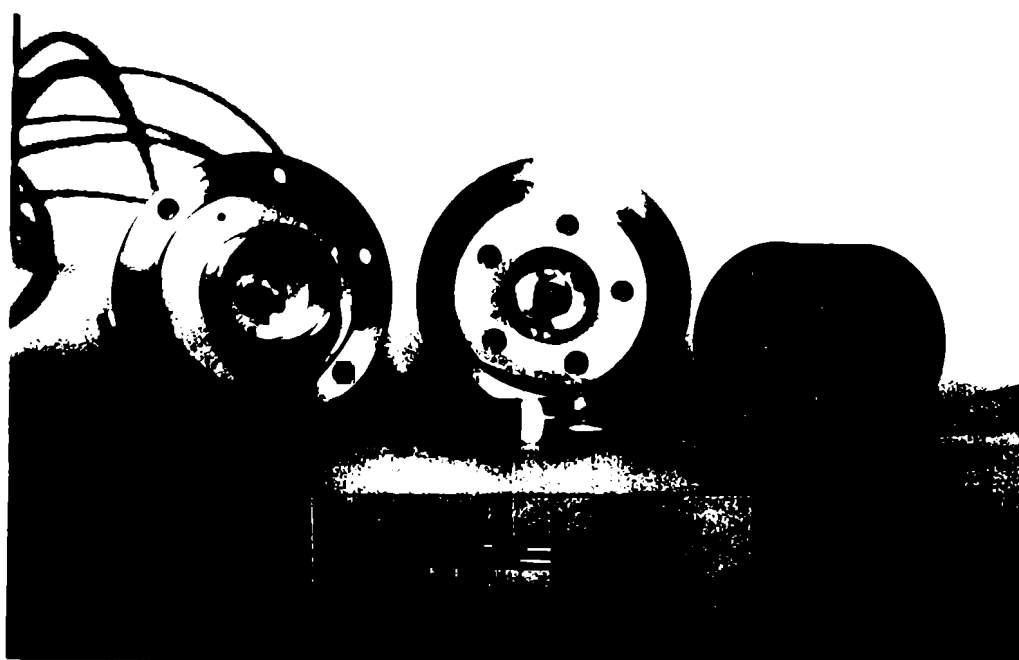
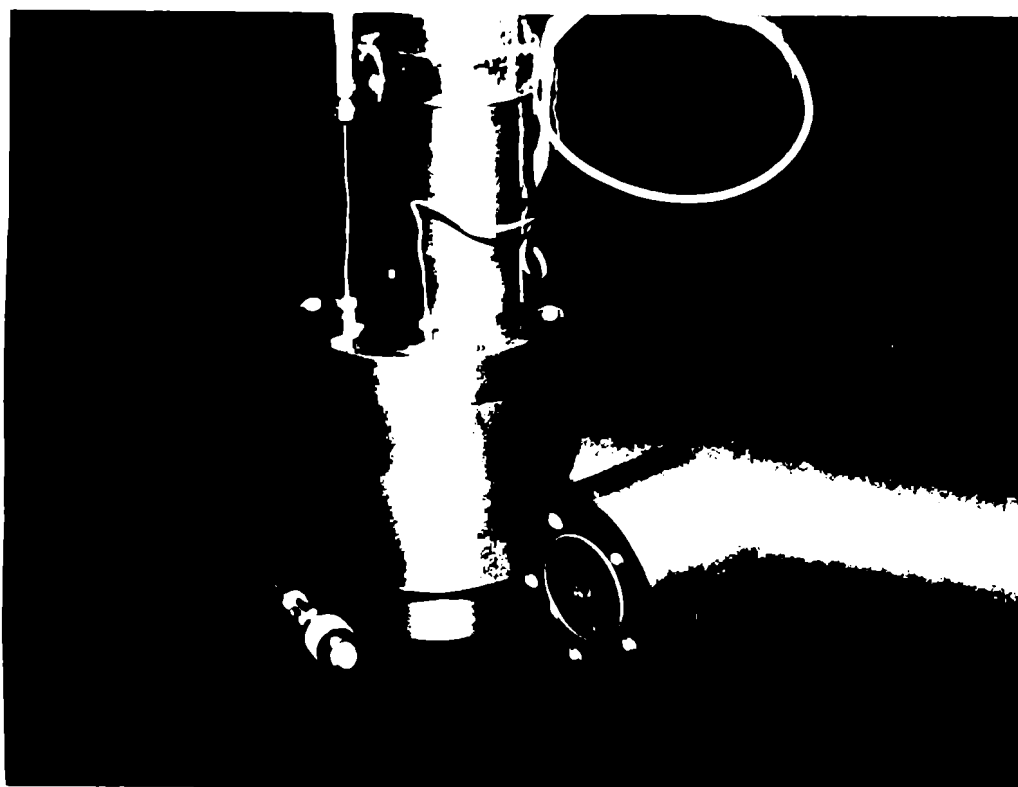


Figura 3.6: Fotografías de la celda de titanio con pre cámara.

Q	V (d=0.2cm)	V (d=0.075cm)
cm^3/min	$cm.s^{-1}$	$cm.s^{-1}$
10.0	5.3	37.7
20.0	10.6	75.5

Tabla 3.1: Velocidades lineales para dos diámetros de tobera (d) típicos

3.2 Electrodo de trabajo.

Se evaluaron distintos materiales como soporte para el electrodo de trabajo: cerámicos, resinas epoxídicas, PTFE, zafiro y vidrio blando. El material que resultó más adecuado fue el vidrio blando, por ser el que satisfacía mejor las condiciones experimentales, su coeficiente de expansión térmica muy parecido al del platino [50] garantiza la no aparición de fisuras en la interfase metal-vidrio.

Los demás materiales se descartaron por distintas razones: los cerámicos por su porosidad, las resinas epoxídicas porque contaminaban la superficie del electrodo al aumentar la temperatura, el PTFE si bien no era poroso, al aumentar la temperatura presentaba histéresis mecánica.

Los electrodos de zafiro, contruidos a partir de un disco de dicho material al cual se le practicaba un orificio con una mecha diamantada con las dimensiones del electrodo y dentro del cual se extrudaba un alambre de platino, al cabo de unas pocas medidas sufría procesos de erosión en la interfase metal-zafiro, dando lugar a la formación de fisuras.

Construcción de los electrodos de trabajo.

Solo se utilizó platino (calidad espectroscópica 99.99 %) como electrodo de trabajo. La forma y tamaño del soporte del alambre de platino dependió del tipo de celda, en la de acero con pre-cámara se utilizó un soporte con forma de "T", como se observa

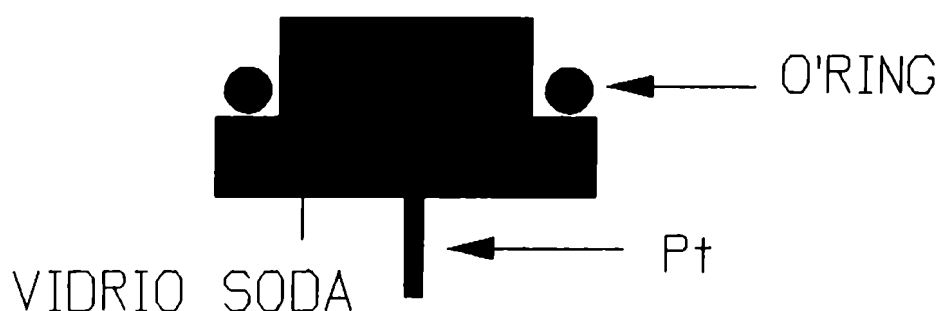


Figura 3.7: Esquema del electrodo de trabajo.

en la Fig. 3.7

Para la fabricación de estos electrodos se siguieron las siguiente etapas: el primer paso, fue calentar una varilla de vidrio de unos 12mm de diámetro hasta obtener un pequeño disco de aproximadamente 15 mm de altura y 20 mm de diámetro. Luego, el disco se llevó a temperatura de ablandamiento y se insertó el alambre de platino lo más centrado posible, a través del extremo caliente.

El centrado del alambre y el tallado del vidrio, a la forma y dimensiones finales, se llevó a cabo con un equipo que consiste en dos motores enfrentados, uno montado sobre una base móvil en x e y de 1/2 HP de potencia, en el cual se ubican los discos abrasivos y otro fijo, con posibilidad de regular la velocidad de rotación, sobre el que se ubica la pieza de vidrio a tallar en un soporte adecuado (ver Fig. 3.8).

Para la celda de titanio se utilizó un alambre de platino de 0.1mm de diámetro, el cual se envainó en tubo capilar de vidrio soda (1mm de diámetro interno y 2.5mm de espesor de pared). El centrado del alambre se llevó a cabo con el equipo anterior. Finalmente los electrodos se pulen de acuerdo al siguiente protocolo:

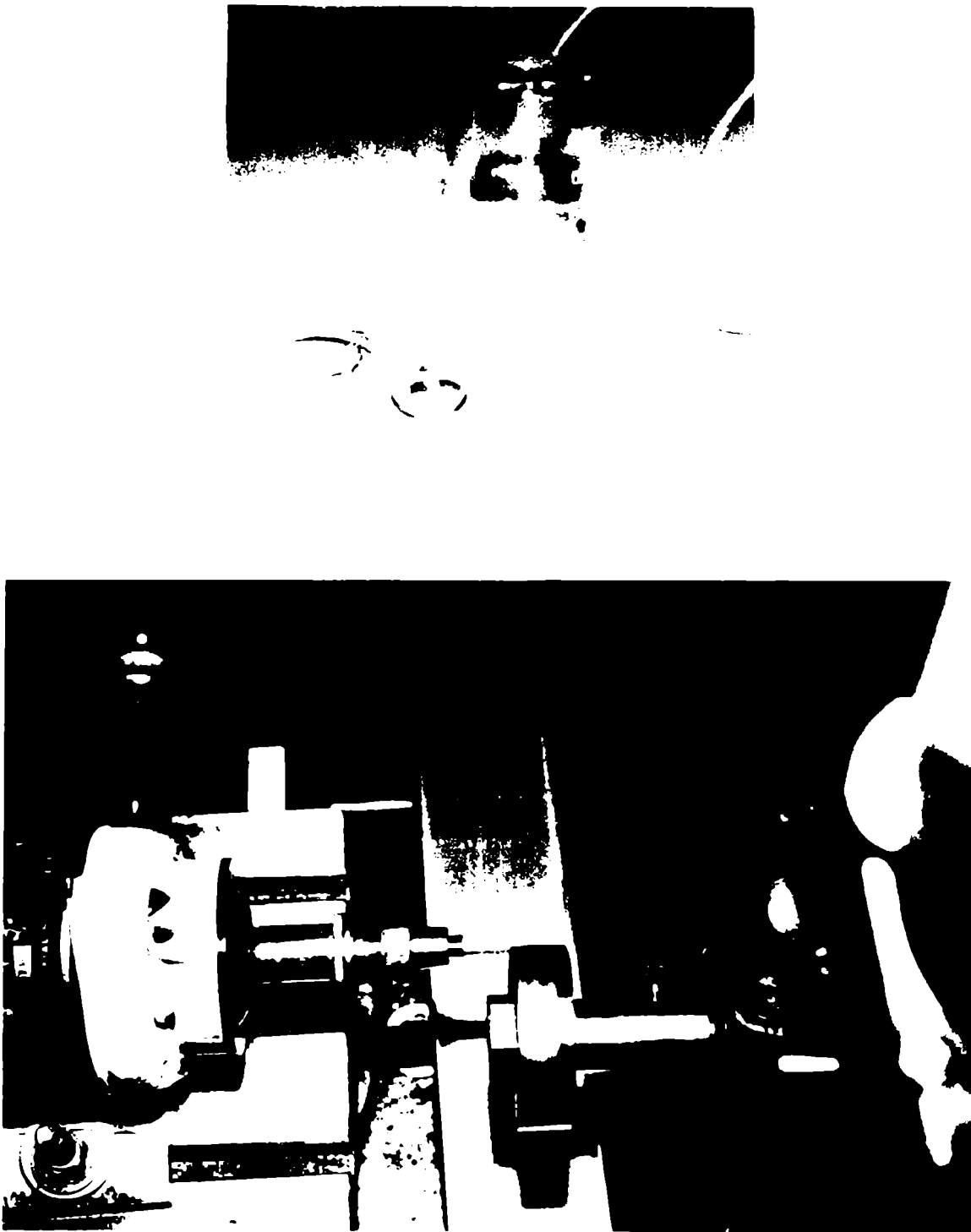


Figura 3.8: Fotografía del equipo para la construcción de los electrodos.

- papel esmeril hasta granulometría 1200.
- alúmina de 0.3 μm de diámetro de partícula.
- tratamiento con baño ultrasónico o sulfonítrica (1:1) cuando el soporte era zafiro o vidrio y posterior enjuague con agua tratada con desmineralizador.

3.3 Sistema de inyección y de control de temperatura/presión.

Un esquema generalizado del sistema puede verse en la Fig. 3.9, la inyección de la solución se efectuó con una bomba (1) HPLC GILSON, modelo 305 con cabezales intercambiables. Las tuberías de HPLC (1/16" y 0.5mm de diámetro interno) con las cuales se conectaron las distintas partes del sistema fueron de poli-eter-eter-cetona (PEEK). Solo a pH 10 se utilizó tubería de acero inoxidable.

Las medidas en medio alcalino y en ácido sulfúrico, se llevaron a cabo con un cabezal de acero inoxidable (0.5 a 100 cm^3/min) y la bomba acoplada a un módulo manométrico también GILSON modelo 805 (2). A la entrada de la celda un serpentín de acero inoxidable teflonado internamente (3) de 1/4" de diámetro y 2m de longitud amortigua la pulsación en el flujo que introduce la bomba.

A la salida de la celda, la solución circula por un refrigerante (4), que consiste en un arrollamiento de 2m de longitud de tubería de acero inoxidable de tipo HPLC vidriada internamente refrigerado con agua a temperatura ambiente en un tubo de acrílico. Finalmente un regulador de presión TESCO (5) al final de la línea de presión, mantiene al sistema presurizado.

La necesidad de estudiar sistemas altamente corrosivos para el acero inoxidable, condicionó la selección de materiales: además de utilizar una celda de Ti, el cabezal de la bomba se reemplazó también por uno de Ti con un caudal máximo

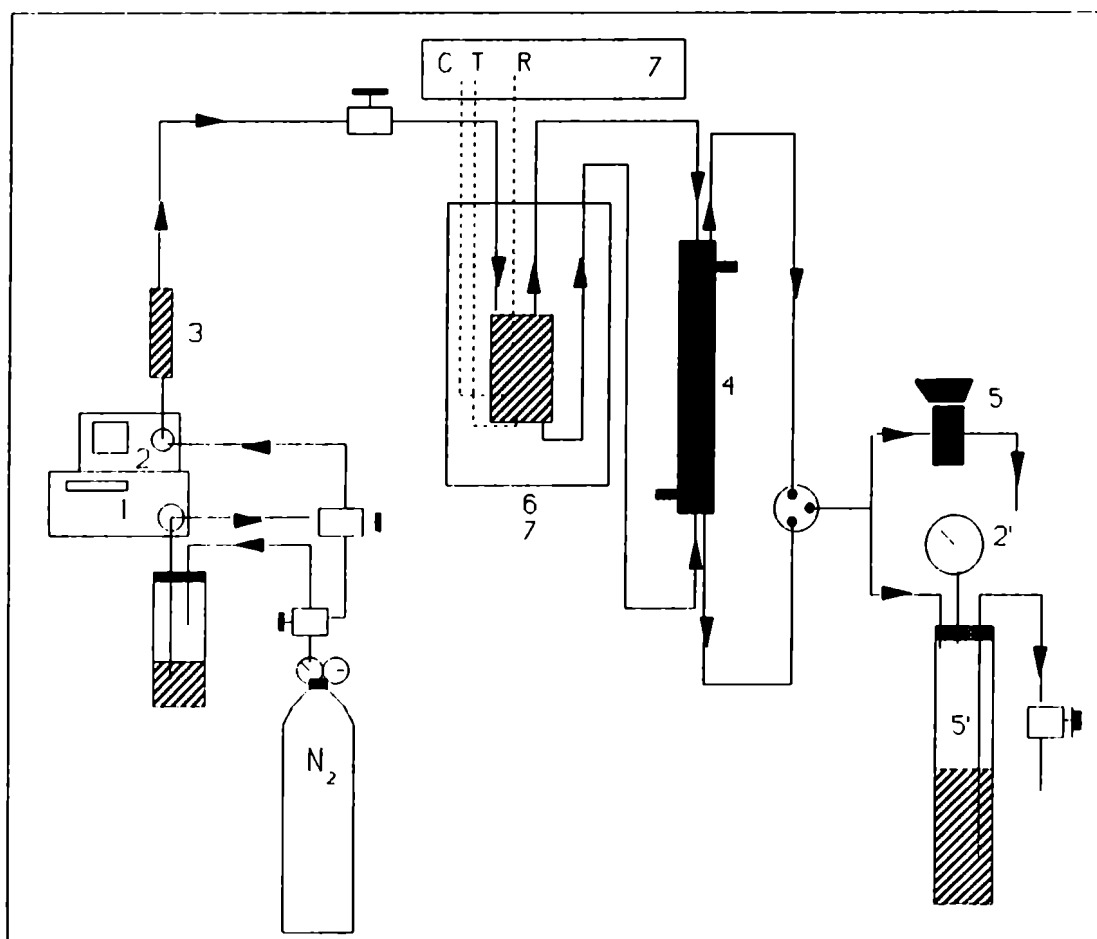


Figura 3.9: Esquema del sistema de inyección y control de temperatura-presión: (1) bomba HPLC, (2) módulo manométrico, (2') manómetro de aguja, (3) amortiguador de flujo, (4) refrigerante, (5) regulador de presión, (5') tubo de presurización, (6) horno o baño termostático y (7) potencióstato.

de 25 cm³/min y se eliminó el módulo manométrico por estar construido en acero inoxidable.

Como regulador de presión (5') se introdujo al final de la línea un cilindro de acero al carbono de 6 mm de espesor de pared y 60mm de diámetro con tapa roscada y un o'ring de nitrilo como sello de presión. En dicho recipiente se encuentra alojado un tubo de vidrio pirex, de 300 cm³ de capacidad, en el cual se descarta la solución después de circular por la celda. El cilindro se mantiene presurizado con nitrógeno gaseoso a temperatura ambiente y garantiza una presión constante en la celda. El sensor de presión fue un manómetro de aguja en contacto con la fase gaseosa (2'). La termostatización se llevó a cabo en dos formas alternativas, dependiendo del tipo de celda (6):

- un horno acoplado a un controlador tipo PID (proporcional, integral y derivativo) Electrargen con una precisión mayor que 1°C y una termorresistencia de platino (RPT100) como sensor de temperatura.

El horno de construcción propia, es una pieza cilíndrica de bronce de 4.0 cm de espesor de pared, 30.0 cm de alto y 8.0 cm de diámetro interno, sobre el cual se ha torneado externamente un acanalado donde se encuentra arrollada una resistencia de 100 ohms, aislada eléctricamente con piezas cerámicas y térmicamente con vermiculita.

La resistencia comercial, que se utilizó en el pre-calentador de platino es de tipo cartucho de 200 vatios de potencia máxima, alojada en un soporte de bronce, sobre el cual se encuentra la tubería de platino, cubierta por otro bloque de bronce en dos piezas y acoplada a un controlador independiente, equivalente al del horno.

- En el segundo caso, tanto la celda como el arrollamiento de platino se encuentran sumergidos en un baño de silicona y un cabezal de termostatización HAAKE modelo F3 garantiza una regulación de $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

3.3.1 Limpieza del sistema de inyección.

Como en toda experiencia electroquímica y particularmente en sistemas de flujo, la limpieza es crítica. Después de seguir procedimientos de distinta complejidad, se llegó a la conclusión de que una limpieza con acetona, etanol y agua calidad MilliQ era adecuada. Para la limpieza inicial de los cabezales se utilizó isopropanol y eventualmente se pasivó el sistema con ácido nítrico 50 %. En el caso de la celda de titanio o las piezas de zircaloy, antes del ensamblado, se oxidaron en un horno a una temperatura de 600°C por espacio de 6 horas obteniéndose una película de óxido superficial de coloración azulada resistente a la corrosión.

3.4 Equipamiento.

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo con un potencióstato convencional, diseñado y construido en el grupo de Electroquímica del INQUIMAE, equipado con un generador de onda triangular y dos fuentes de tensión variable. La mayor parte de las medidas, se hicieron bajo control computacional, con un sistema semiautomático para el cual se usaron los programas disponibles en el grupo o se elaboraron especialmente. Se utilizaron multímetros Keithley modelo 195A conectados a una computadora IBM PC compatible 386, a través de una interfase IEEE Hewlett Packard.

3.5 Procedimiento de medida con los sistemas de alta presión.

3.5.1 Celdas de acero inoxidable.

Al comenzar se purga el sistema con nitrógeno gaseoso con todas las válvulas abiertas y se fija la presión de trabajo con el regulador de presión (ver Fig. 3.10).

Se cierra la válvula (v1), se inyecta solución (c.a. $5 \text{ cm}^3/\text{min}$) a través de la válvula (v2) y (v3), con la válvula(v4) cerrada, luego se cierra (v3) y se abre (v4) de forma de eliminar todo el nitrógeno del sistema y garantizar que los tres electrodos (ET, CE y ER) estén en contacto eléctrico.

Finalizada esta operación, se fija el caudal en una valor aproximado de $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ y se termostatiza la celda a la temperatura de trabajo hasta que la fluctuación en temperatura sea menor que 1°C .

Para cada nuevo valor de caudal se verificó que la diferencia de temperatura sea menor que 1°C , luego se registraron las voltametrías y se hicieron experiencias de salto de potencial en la región de corriente límite.

3.5.2 Celda de titanio.

En este diseño de celda la presurización del sistema se hace con nitrógeno gaseoso, a través de un tubo de presión que tiene incorporadas en su tapa tres válvulas que lo vinculan con la celda (v4), el manómetro (v5) y con el recipiente de descarte de la solución (v6). Esta última permite eliminar la solución que se va acumulando en el recipiente de presión durante el transcurso de las medidas (ver Fig. 3.11).

Para evitar la pérdida del nitrógeno en las operaciones de armado y desarmado de la celda, esta puede aislarse del sistema de flujo, con las válvulas (v1),(v2) y (v3).

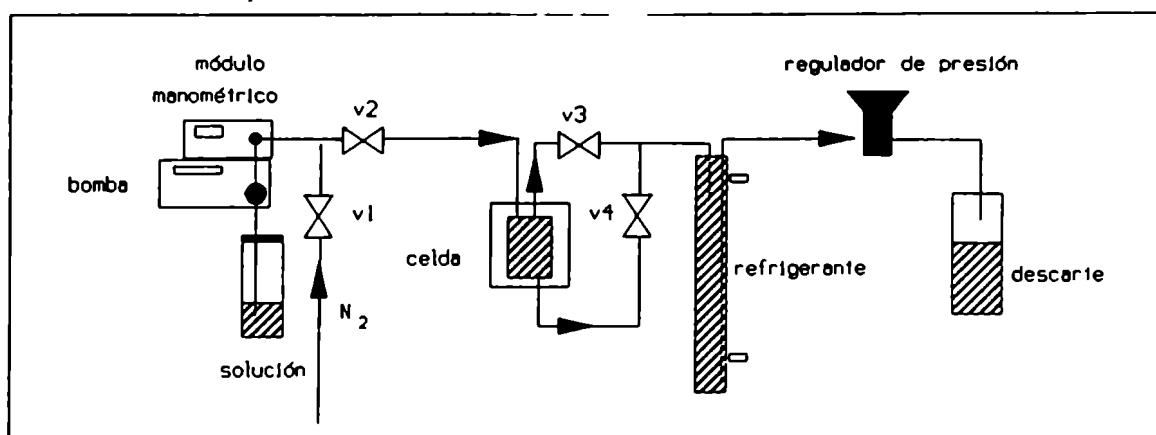


Figura 3.10: Esquema del sistema de operación de las celdas de acero inoxidable.

Después de homogeneizar la presión en el sistema, con las válvulas (v1), (v2), v(3) y v(4) abiertas, se termostatiza la celda y el pre-calentador a la temperatura de trabajo. Para las medidas a caudal variable se hace circular solución con la válvula (v1) abierta a través de la válvula (v3). Después que se ha eliminado todo el nitrógeno de la pre-cámara, se cierra dicha válvula y se abre la válvula (v2), la cual permanecerá abierta durante el transcurso de las medidas electroquímicas con flujo.

3.6 Medidas electroquímicas con electrodo de disco rotatorio.

Para las medidas con EDR se utilizó una celda de vidrio termostatizable de aproximadamente 50 cm³ de capacidad y diseñada para trabajar con tres electrodos. La celda se limpia por inmersión en sulfonítrica 1:1 durante 24 horas a temperatura

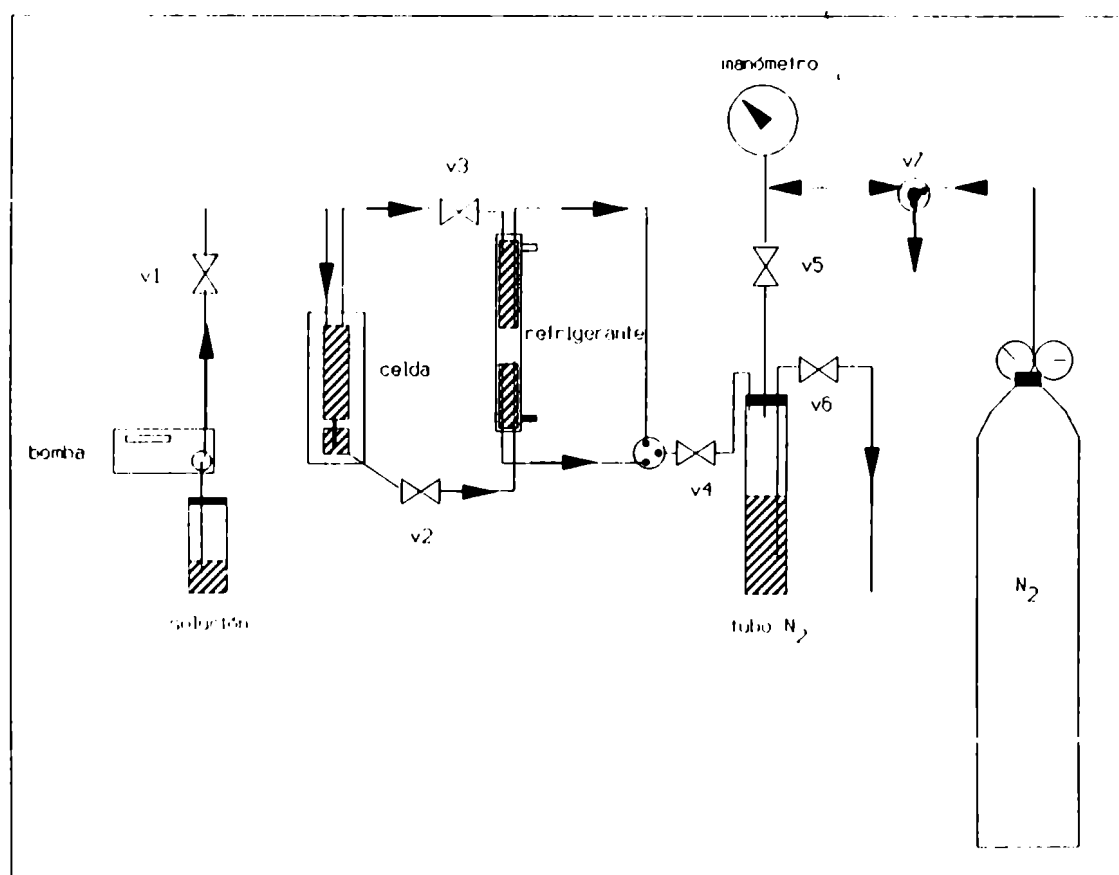


Figura 3.11: Esquema del sistema de operación de la celda de titanio.

ambiente, luego se la sumerge en agua calidad MilliQ durante el mismo tiempo, para eliminar el ácido que pudiera quedar ocluido en los fritados. El contraelectrodo de platino encapsulado en vidrio, también se limpia por inmersión en sulfonítrica. El electrodo de trabajo, un disco de platino de 4mm de diámetro, encapsulado en resina epoxi, se pulió siguiendo el procedimiento ya descrito. Como electrodos de referencia, se utilizaron electrodos convencionales (calomel, Hg/OHg, etc) o bien un alambre de platino encapsulado en vidrio y sumergido en la solución de trabajo, para reproducir las medidas llevadas a cabo con la celda EPT. Se utilizó un equipo con motor de bajo momento de inercia (0.04 g.cm.s) (Microswitch DC) y con contacto de mercurio (Oxford Electrodes, UK). Las medidas voltamétricas y de salto de potencial se llevaron a cabo con el equipamiento ya descrito.

3.7 Preparación de las soluciones.

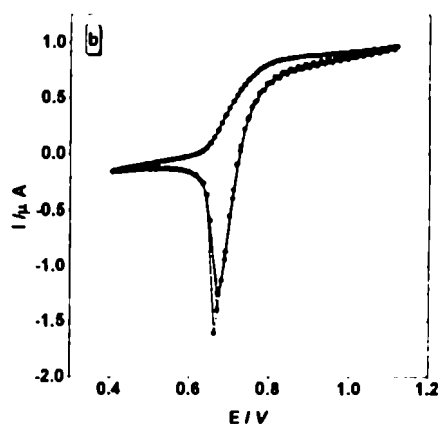
Todas las soluciones se prepararon por pesada, con agua destilada en un destilador ROLCO y luego pasada por un equipo de microfiltración MilliQ (Millipore Co, TM), de forma tal, que la conductividad resultante fuera menor que $10 \mu\text{S.cm}^{-1}$. Las drogas utilizadas fueron Merck calidad p.a. o equivalente y se utilizaron sin purificación posterior.

La solución conteniendo el electrolito soporte se desoxigenó por desplazamiento con nitrógeno (calidad XSE, < 4 ppm de oxígeno) por espacio de cuatro horas, luego de lo cual, se incorporó la cupla redox. El tanque de almacenamiento de la solución se mantuvo en atmósfera de nitrógeno, durante el transcurso de las medidas.

Para la corrección de concentración por efecto de la temperatura, se asumió la densidad de la solución igual a la del solvente puro (ver Tabla 2.1)

Capítulo 4

Resultados.



4.1 Caracterización de la celda con EPT.

De las expresiones analizadas en el Capítulo 2, la de Chin y Tsang [25] es la que corresponde a nuestro diseño experimental: *electrodo alojado en la región de estancamiento de un chorro incidente en forma axial*.

El primer paso consistió en analizar la validez de dicha expresión:

$$i_{limite} = \alpha' \left(\frac{H}{d} \right)^{-\beta'} n F D^{2/3} \nu^{-1/6} C^\infty \omega^{1/2} \quad (4.1)$$

a través de medidas de corriente límite anódica convectiva-difusional de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sobre Pt en KNO_3 0.2 M a pH 10, analizando la dependencia con la velocidad de flujo, la distancia H y la concentración de la especie electroactiva. Finalmente se determinaron las constantes hidrodinámicas de celda α' y β'

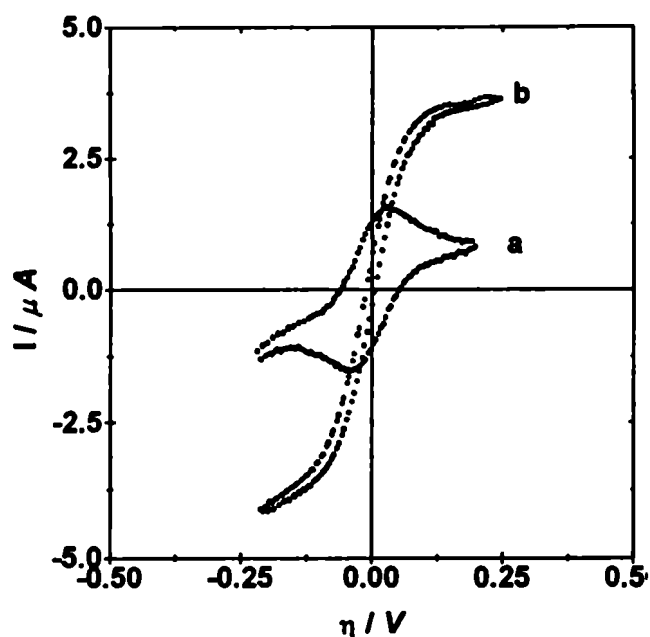


Figura 4.1: Voltametría cíclica de ferro-ferricianuro sobre Pt a 40°C a una velocidad de barrido de 20 mV/s, $r_e = 0.05\text{cm}$, $d = 0.2\text{cm}$ y $H = 0.14\text{cm}$. a) $Q=0$ (1x4) y b) $Q=4\text{ cm}^3/\text{min}$.

4.1.1 Velocidad de flujo

La Fig. 4.1 muestra en forma comparativa la voltametría en ausencia de flujo y la correspondiente curva de polarización cuando la velocidad de la solución es igual a $4\text{ cm}^3/\text{min}$ ($\omega=10\text{ s}^{-1}$). Como puede observarse, a esta velocidad de flujo la curva adquiere el perfil característico de un sistema bajo condiciones convectivo-difusionales.

4.1.2 Distancia electrodo-tubo H .

Al estudiar la dependencia de la densidad de corriente límite con $\omega^{1/2}$ a distancia electrodo-tubo variable, se observa una desviación de la linealidad en la región

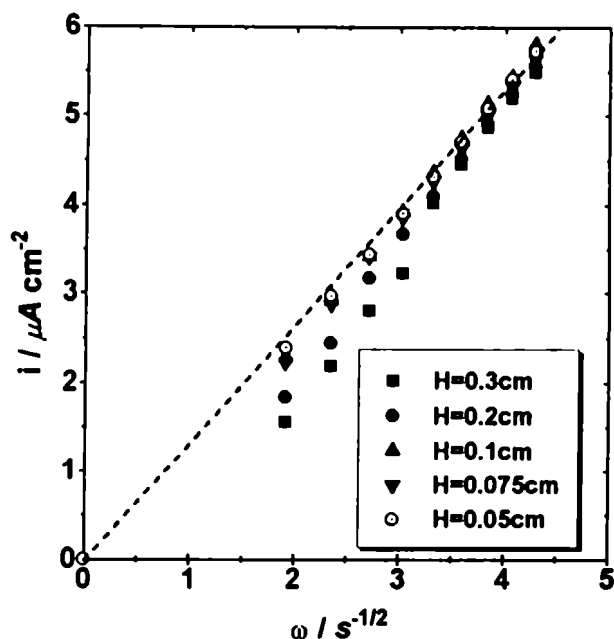


Figura 4.2: Gráfico de i_l en función de $\omega^{1/2}$ para la oxidación de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ sobre Pt a 30°C ($r_c/d = 0.22$).

de bajos caudales, que se acentúa con el aumento de H , como se puede ver en la Fig. 4.2.

Esto es consistente con las observaciones de Unwin *et al* [45], , quienes utilizando microelectrodos analizan como varia la corriente en la región de incidencia del chorro en función de la distancia H . Sus experiencias indican que el aumento de H conduce a una disminución en la velocidad lineal en la región central del chorro por mezclado con el fluido estacionario y por ende en el valor de la corriente límite.

4.1.3 Concentración de la especie electroactiva.

En la Fig. 4.3, se muestra la respuesta electroquímica para dos concentraciones de ferrocianuro, 5 y 10 mM, manteniendo constante el resto de las variables, como se puede observar la respuesta en ambos casos es lineal y proporcional a la concentración de la especie electroactiva.

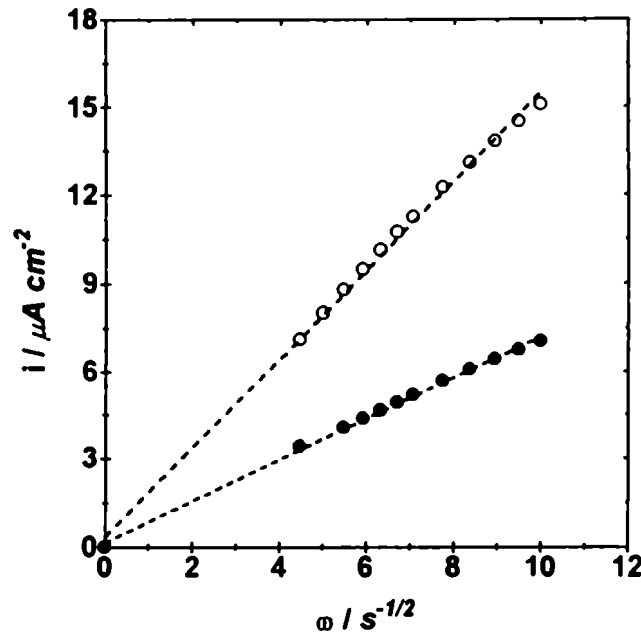


Figura 4.3: Gráfico de i_l en función de $\omega^{1/2}$ para la oxidación de $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 5 mM (●) y 10mM (○) sobre Pt a 25°C ($r_c/d = 0.25$ y $H/d = 1.0$).

4.1.4 Determinación de las constantes hidrodinámicas de celda.

Las constantes hidrodinámicas α' y β' pueden calcularse reescribiendo la Ec. 4.1 en la forma:

$$\log(i_l) = \log(\alpha' B \omega^{1/2}) - \beta' \log\left(\frac{H}{d}\right) \quad (4.2)$$

con $B = n F C D^{2/3} \nu^{-1/6}$ y graficando $\log(i_l)$ en función de $\log(H/d)$.

Los resultados obtenidos para la oxidación de hexacianoferrato (II) a 30 °C , caudales de 2 a 10 cm^3/min y H variable ($d=0.226cm$ y $r_c=0.05cm$), se muestran en la Fig. 4.4.

Tabla 4.1: Determinación de las constantes hidrodinámicas de celda α' y β' (Q en cm^3/min).

Re	Q	α'	β'
23.5	2.0	1.07	0.2315
35.2	3.0	1.19	0.1712
47.0	4.0	1.33	0.1052
58.7	5.0	1.37	0.095
70.5	6.0	1.47	0.039
82.2	7.0	1.51	0.030
94.0	8.0	1.53	0.024
105.7	9.0	1.54	0.021
117.5	10.0	1.54	0.022

En la Tabla 4.1 se resumen los valores de α' y β' obtenidos con la Ec. 4.2, para cada velocidad de flujo, tomando $n = 1$, $\nu = 0.007994 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ y $D = 7.46 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, obtenido por análisis de Cottrell [51] a partir de transitorios de corriente con la misma celda e idénticas condiciones de temperatura, presión y composición, pero sin flujo.

Hemos encontrado que solo para $\text{Re} > 94$, $\log(i_l)$ es lineal con $\log(H/d)$ para todas las distancias analizadas y se cumple la expresión semi-empírica:

$$i_l = 1.54 \left(\frac{H}{d} \right)^{-0.022} n F D^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2} \quad (4.3)$$

4.1.5 Caracterización de la celda con microelectrodo.

En la Fig. 4.5 se muestra el tipo de gráfico de corriente en función de $\omega^{1/2}$ que se obtiene cuando el electrodo de trabajo es un microelectrodo ($r_e = 50 \text{ }\mu\text{m}$).

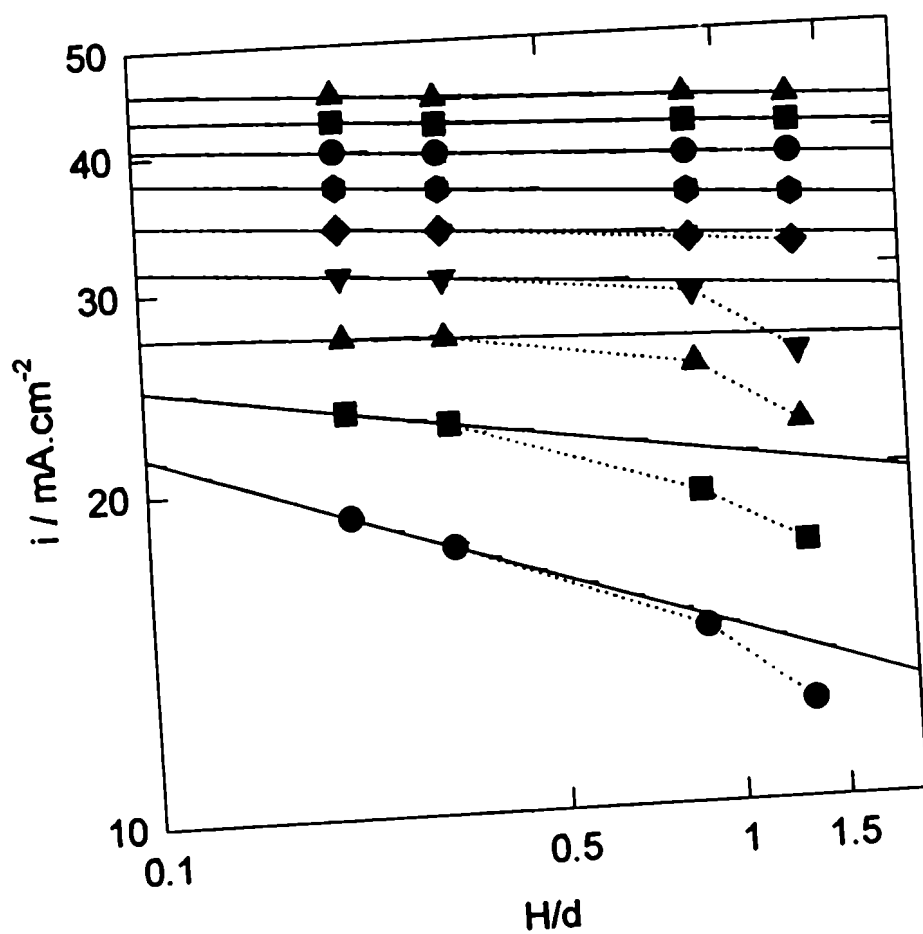


Figura 4.4: Gráfico $\log(i)$ vs $\log(H/d)$, para la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sobre Pt a 30°C en función de la distancia electrodo-tubo, de abajo hacia arriba para caudales de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y $10 \text{ cm}^3/\text{min}$.

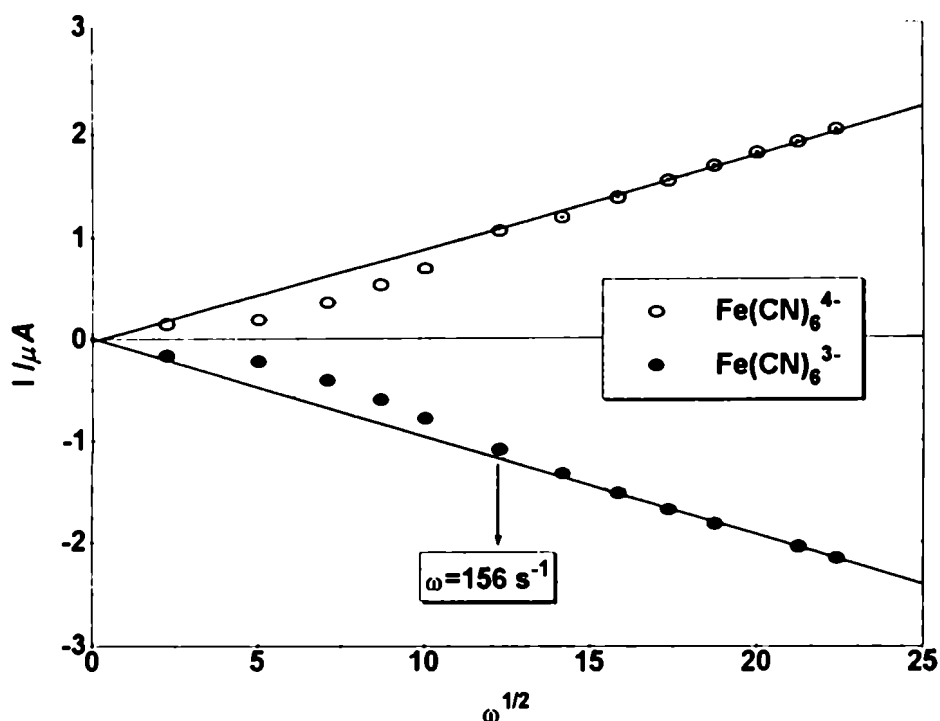


Figura 4.5: Gráfico I vs $\omega^{1/2}$ para la oxidación de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sobre Pt a 25°C , $r_e = 50 \mu\text{m}$, $d = 0.075\text{cm}$ y $H = 0.1\text{ cm}$.

En dicho gráfico claramente pueden diferenciarse dos zonas, una para valores de ω mayores que 156 s^{-1} , en la cual la corriente límite es lineal con $\omega^{1/2}$ y satisface la Ec. 4.3 obtenida para un macroelectrodo, como ha sido reportado previamente por Unwin *et al* [44, 45]. Dicho comportamiento indica que la principal contribución al transporte de materia en esta región es de tipo difusional-convectiva [52].

Por debajo de dicho valor, la corriente sigue una dependencia no lineal con $\omega^{1/2}$ y converge a un valor que corresponde al valor de corriente límite difusional de un microelectrodo de disco estacionario a $\omega=0$.

$$I_l = 4nFDC^\infty r \quad (4.4)$$

Este tipo de dispositivo es particularmente interesante, debido a que los coeficientes de difusión pueden ser obtenidos por dos caminos independientes. Esto es

sumamente importante cuando se trabaja en condiciones de alta temperatura y presión, donde la información disponible es escasa.

4.2 Coeficientes de difusión.

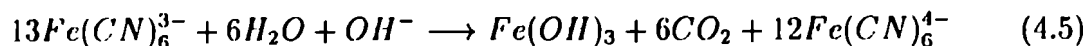
Salvo que se indique lo contrario, las experiencias fueron realizadas con una celda donde $r_c=0.05\text{cm}$, $d=0.2\text{cm}$ y $H=0.13\text{cm}$ respectivamente.

La corrección de concentración por aumento de la temperatura, se llevó a cabo utilizando densidades del solvente, calculadas a través de la ecuación de estado de Hill [53] (Apéndice A-1).

Los valores de viscosidad cinématica ($\nu = \eta/\delta$) utilizados para los cálculos de los coeficientes de difusión, corresponden a los del solvente puro y fueron obtenidos a partir de la ecuación de Watson *et al* [54] para la viscosidad dinámica del agua, tal como se indica en el Apéndice A-2.

4.2.1 Sistema: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

Se estudió el sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en un buffer de pH 10 de ácido bórico 0.05M, hidróxido de sodio 0.044M y KNO_3 0.2 M en el intervalo de 25 a 50°C, ya que por encima de 90°C, el hexacianoferrato (III) se descompone según [55]:



En las Figuras 4.6 se muestran los gráficos de Levich (I_l vs $\omega^{1/2}$) obtenidos a temperaturas comprendidas entre 25°-45°C y un potencial aplicado de $\pm 250\text{mV}$,

Tabla 4.2: Coeficientes de difusión ($10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en 0.2 M de KNO_3 (pH 10) en función de la temperatura (^a Cottrell, ^b RDE).

T / °C	$D_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}$	$D_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}$
25	6.10 (6.18 ^b)	7.56
30	7.46 (7.46 ^a)	8.67 (8.76 ^a)
35	7.98	9.97
40	9.21	11.60
45	10.5 (11.4 ^a)	12.86 (14.0 ^a)

donde se puede observar el cambio de pendiente debido al aumento del coeficiente de difusión de la especie electroactiva y la disminución de la viscosidad del medio al aumentar la temperatura.

En todos los casos los gráficos de Levich son lineales para las velocidades de flujo y temperaturas estudiadas, indicando que se han alcanzado las condiciones convectivas-difusionales límites.

Por tratarse del primer sistema analizado y con el objeto de evaluar la celda con EPT, se determinaron paralelamente los coeficientes de difusión de ambas especies para algunas de las temperaturas estudiadas por cronoamperometría en la región de corriente límite y posterior análisis de Cottrell,

La Fig. 4.7 muestra los gráficos de I vs $t^{-1/2}$ a 25°, 35° y 45 °C para la oxidación de hexacianoferrato (II) sobre Pt a un sobrepotencial aplicado de 200 mV. Los gráficos son lineales y pasan por el origen, indicando que se han alcanzado las condiciones de difusión lineal semi-infinita.

Los valores de coeficiente de difusión obtenidos con la celda con EPT a través de las pendientes de los gráficos de Levich (Ec. 4.1) , se resumen en la Tabla 4.2, conjuntamente con los valores obtenidos por cronoamperometría y con electrodo de disco rotatorio (EDR).

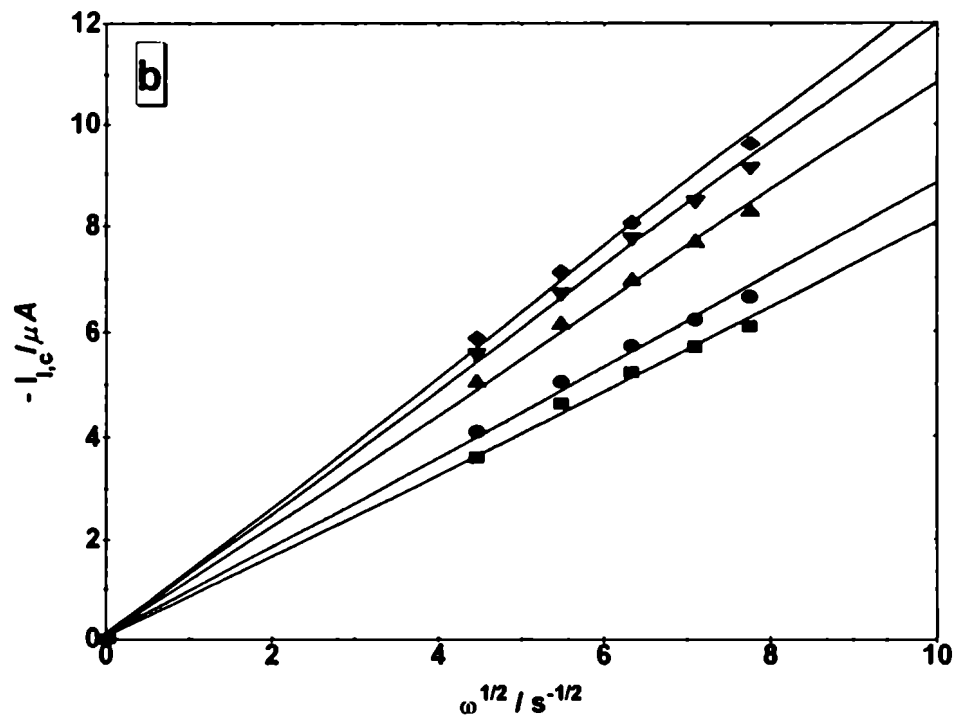
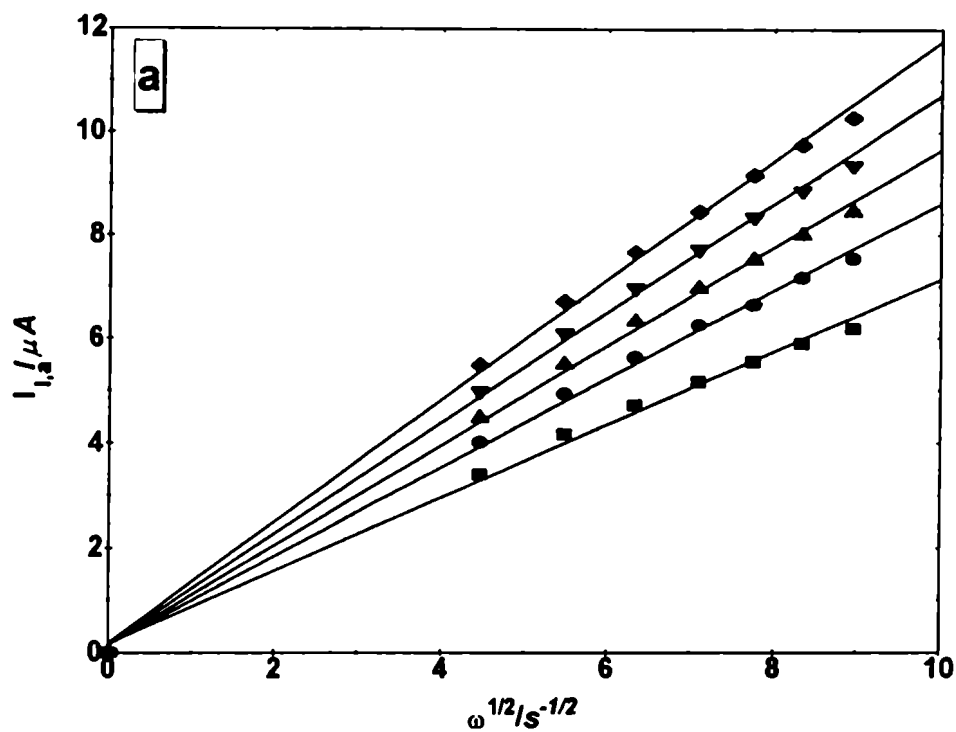


Figura 4.6: Gráfico de Levich de $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ sobre Pt, a 25°C (■), 30°C (●), 35°C (▲), 40°C (▼) y 45°C (◆), $r_c = 0.05cm$, $d = 0.2cm$ y $H = 0.14cm$ ($p=40bar$). a)

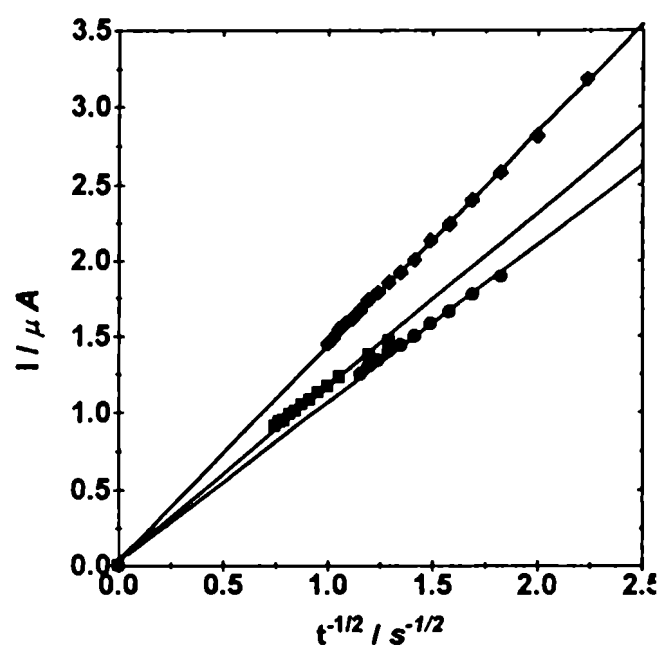


Figura 4.7: Gráfico de Cottrell (I vs $t^{-1/2}$) para la oxidación de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sobre Pt a 25°C (●), 35°C (■) y 45 °C (◆) y una presión de 40 bar ($\eta=200\text{ mV}$ y $r_e = 0.05\text{ cm}$).

4.2.2 Sistema: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Las soluciones en medio sulfúrico se prepararon a partir de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en Na_2SO_4 0.2 M y H_2SO_4 (pH=0.5 y 1.5), mientras que las soluciones en medio perclórico se prepararon a partir de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en HClO_4 0.5M.

Nuevamente el ámbito de temperatura (25° a 120°C) estuvo determinado por la cupla redox y la ventana de potencial del solvente ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0.769\text{V}$ (25°C) y $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ = 0.914\text{V}$ (100°C))

Bard *et al* [12] estudiaron la respuesta voltamétrica de una solución 0.2 M de NaHSO_4 sobre Pt entre 25° y 350°C, encontrando que el potencial correspondiente a corriente cero después de haber alcanzado el pico de reducción de H^+ es estable con la temperatura, a partir de lo cual determinan que la disminución de la ventana de potencial entre la evolución de hidrógeno y oxígeno es de 410mV cuando la temperatura aumenta de 25° a 350°C.

En medio sulfúrico, la presencia de aniones complejantes aumenta la estabilidad de los iones $\text{Fe}(\text{II})/(\text{III})$ en solución, efecto que se ve favorecido con la disminución del pH del medio [56].

Si bien el ion ferroso no se hidroliza hasta 300°C a pH 0.5 y el ácido perclórico no se descompone a esta concentración en el ámbito de temperatura estudiado [57], por encima de 90°C el ion ClO_4^- oxida el ion ferroso a férrico, y este se hidroliza apreciablemente al pH estudiado por encima de 150°C [16].

Con el objeto de determinar los coeficientes de difusión de Fe^{2+} y Fe^{3+} y hacer un posterior estudio de la cinética de transferencia de carga se determinaron las corrientes límites difusionales a partir de curvas voltamétricas a baja velocidad de barrido (5 mV/s) en soluciones conteniendo cantidades equimolares de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ a pH 1.5 y 0.5.

La Fig. 4.8 muestra las curvas de polarización estacionarias obtenidas para

la cupla $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 1mM sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M y H_2SO_4 0.15 (pH 1.5), a velocidades de flujo comprendidas entre 4 y 20 cm^3/min (20 a 80 s^{-1}) y temperaturas comprendidas entre 30° y 120°C.

En todos los casos, las curvas obtenidas se corresponden con las esperadas para un sistema cuasi-reversible, alcanzandose un valor de corriente límite convectivo-difusional cuando el sobrepotencial aplicado es aproximadamente ± 200 mV. Las corrientes límites anódicas son superiores a las catódicas a igual temperatura, velocidad de flujo y concentración, indicando una mayor difusividad del Fe^{2+} frente al Fe^{3+} .

El cálculo de coeficientes de difusión se llevó a cabo a través de las pendientes de representaciones de Levich, como las que se pueden observar en la Figuras 4.9 y 4.10 para la oxidación y reducción de Fe^{2+} y Fe^{3+} respectivamente. En aquellos casos en los que no se alcanzan condiciones convectivas-difusionales estacionarias, se han obtenido los coeficientes de difusión a partir de los respectivos gráficos de Koutecky-Levich.

En la Tablas 4.3 y 4.4 se resumen los valores obtenidos de coeficiente de difusión, conjuntamente con las pendientes de Levich o eventualmente Koutecky-Levich.

Las medidas en medio perclórico, se llevaron a cabo con la celda de titanio utilizando un microelectrodo de Pt de 100 μm de diámetro. En este caso se debió eliminar la pre-cámara para minimizar los tiempos de residencia de la solución en la zona de alta temperatura y evitar la oxidación del ion ferroso. Al trabajar sin pre-cámara fue necesario medir en ausencia de flujo por problemas de termostatización.

Los coeficientes de difusión se determinaron a partir de las corrientes límites estacionarias en la región de control de difusión hemiesférica y por cronoamperometría, previa renovación y termostatización del electrolito.

En la Fig. 4.11 se muestra el tipo de curva que se obtiene a 107°C en HClO_4 0.5M en las condiciones experimentales descriptas a una velocidad de barrido de 10mV/s. A pesar de que en todos los casos, las curvas presentan una marcada histéresis y un

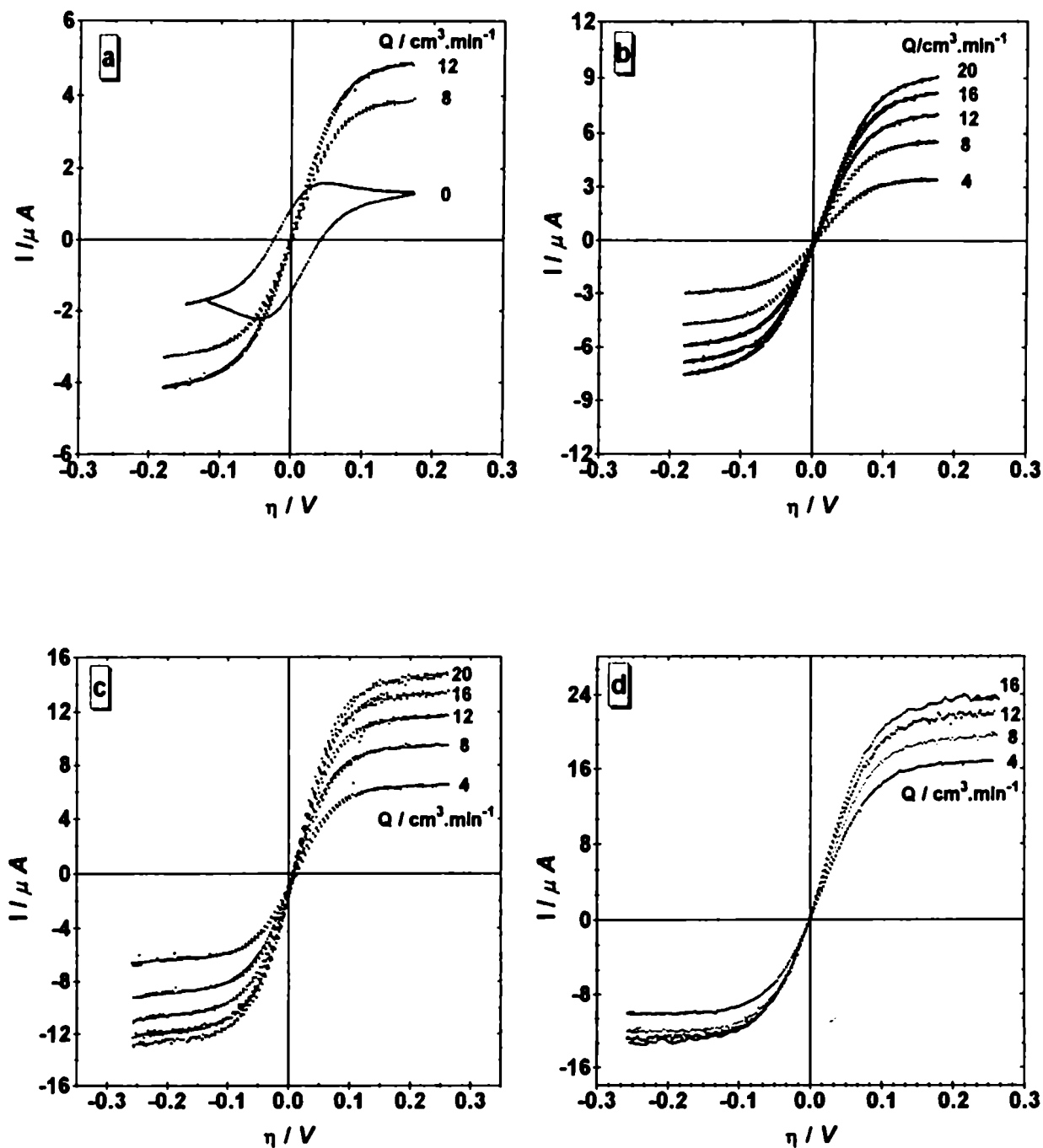


Figura 4.8: Curvas de polarización estacionarias para $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mM}$ en Na_2SO_4 0.2 M y H_2SO_4 0.15M ($\text{pH} = 1.5$) sobre Pt a una velocidad de barrido 5 mV/s a) 33°C b) 50°C c) 85°C y d) 120°C ($p = 40 \text{ bar}$).

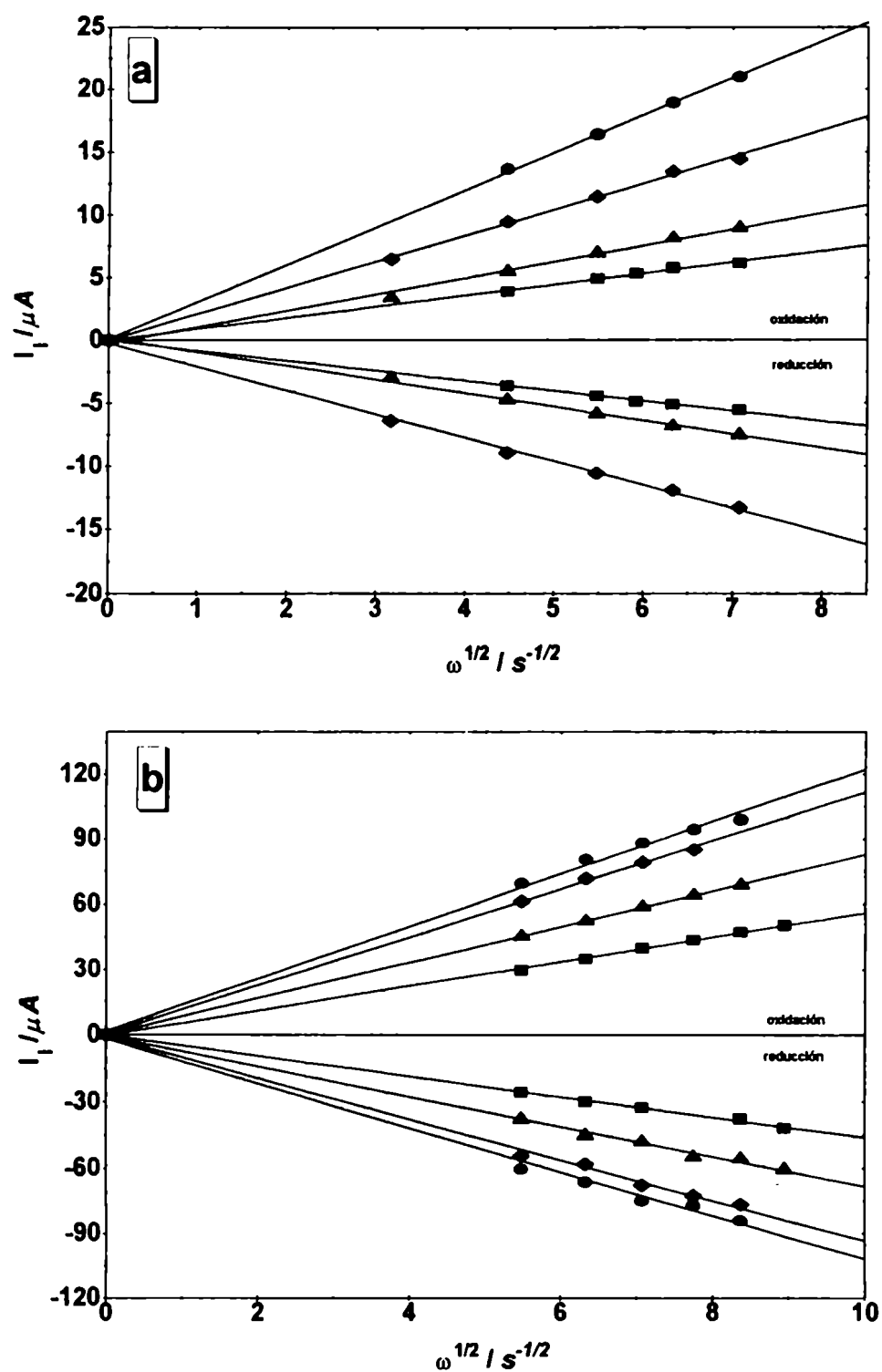


Figura 4.9: Gráficos de Levich de Fe^{2+}/Fe^{3+} sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 1.5 a 40 bar a) $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 1 \text{ mM}$ $33^\circ C$ (■), $50^\circ C$ (▲), $85^\circ C$ (◆) y $120^\circ C$ (●) y b) $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 5 \text{ mM}$ $33^\circ C$ (■), $55^\circ C$ (▲), $75^\circ C$ (◆) y $85^\circ C$ (●) ($p = 40 \text{ bar}$).

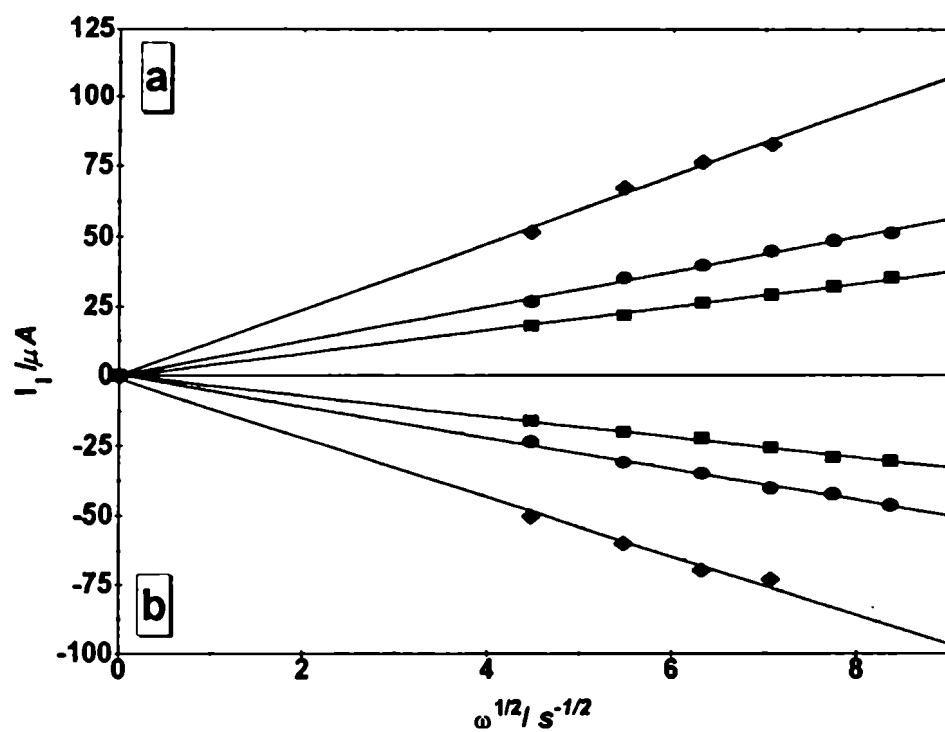


Figura 4.10: Gráficos de Levich para Fe^{2+}/Fe^{3+} sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 0.5 a 40 bar a) Fe^{2+} 30°C (■), 50°C (●) y 100°C (◆) b) Fe^{3+} 30°C (■), 50°C (●) y 100°C (◆) ($p=40$ bar).

Tabla 4.3: Pendientes de Levich ($A.s^{-1/2}$) y coeficientes de difusión ($10^6 cm^2.s^{-1}$) de Fe^{3+} e Fe^{2+} en Na_2SO_4 0.2 M a pH 1.5 en función de la temperatura a 40 bar. ^a $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 1$ mM, ^b $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 5$ mM (^{K-L}) indica que dichas pendientes corresponden a gráficos de Koutecky-Levich.

T / °C	$D_{Fe^{2+}}$	$D_{Fe^{3+}}$	pend _{anod.}	pend _{cat.}
33	5.8 ^a /6.1 ^b	5.6 ^a /5.6 ^b	0.89 ^a /5.5 ^b	-0.80 ^a /-4.62 ^b
50	9.6 ^a	8.3 ^a	1.30 ^a	-1.08 ^a
55	11.6 ^b /10.2 ^b	9.0 ^b /9.4 ^b	6.95 ^b /-6.85 ^b	-0.1710 ^{b/K-L}
75	15.3 ^b	14.3 ^b	11.06 ^b	-9.35 ^b
85	18.5 ^a /17.4 ^b	14.7 ^a /16.0 ^b	2.14 ^a /13.48 ^b	-1.88 ^a /-10.28 ^b
95	19.8 ^b	17.9 ^b	13.48 ^b	-11.13 ^b
100	29.6 ^b	20.0 ^b	13.86 ^b	-0.094 ^{b/K-L}
105	25.3 ^b	22.3 ^b	16.09 ^b	-13.4 ^b
120	40.0 ^b	24.1 ^b	17.15 ^b	-0.082 ^{b/K-L}
120	30.0 ^a	27.1 ^a	2.98 ^a	-2.6 ^a

Tabla 4.4: Pendientes de Levich ($A.s^{-1/2}$) y coeficientes de difusión ($10^6 cm^2.s^{-1}$) de Fe^{3+} e Fe^{2+} 5 mM en Na_2SO_4 0.2 M a pH 0.5 en función de la temperatura a 40 bar (^{K-L}) pendiente de Koutecky-Levich).

T / °C	$D_{Fe^{2+}}$	$D_{Fe^{3+}}$	pend _{anod.}	pend _{cat.}
30	5.8	5.5	4.14	-3.87
50	10.0	9.2	6.25	-5.77
100	23.6	21.9	11.97	-11.05
142	—	35.5	—	-0.064 ^{K-L}

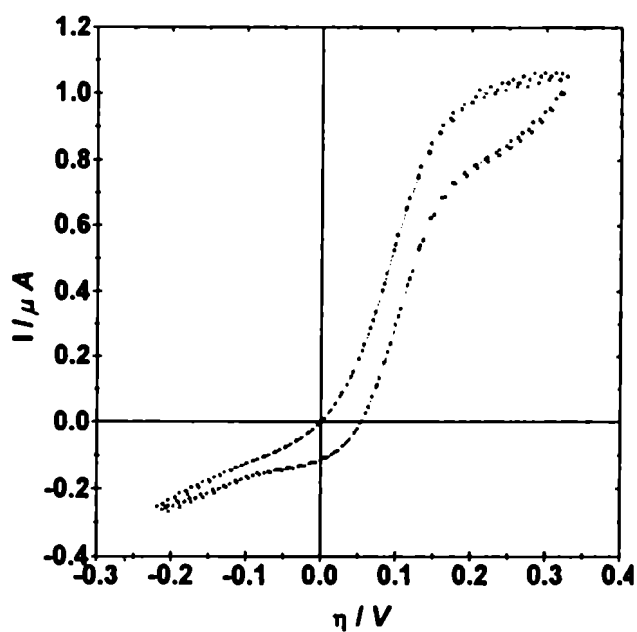


Figura 4.11: Curva de polarización para Fe^{2+}/Fe^{3+} sobre Pt en $HClO_4$ 0.5M a $107^\circ C$ y 40 bar. Velocidad de barrido=10 mV/s ($r_e = 50\mu m$).

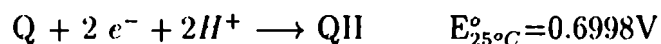
plateau no bien definido, los valores de coeficientes de difusión obtenidos (Tabla 4.5) han sido reportados para una posterior comparación con los obtenidos en soluciones conteniendo sulfato.

Tabla 4.5: Coeficientes de difusión ($10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de Fe^{2+} en HClO_4 0.5M en función de la temperatura a 40 bar de presión.

T / °C	$D_{\text{Fe}^{2+}}$
33	7.3
58	12.0
108	30.0

4.2.3 Sistema: quinona-hidroquinona (Q/QH).

Las soluciones se prepararon a partir de quinidrona (mezcla equimolar de quinona-hidroquinona) en Na_2SO_4 0.2 M y H_2SO_4 pH 2. Esta reacción es compleja e involucra la transferencia de dos protones y dos electrones. La reacción global puede ser representada por:



En este caso, la temperatura máxima de trabajo fue de 120°C , debido a que por encima de dicho límite se produce el envenenamiento de la superficie del electrodo posiblemente debido a la formación de oligómeros, por reacciones catalizadas por la presencia de trazas de oxígeno.

Las curvas de polarización estacionaria correspondientes a la oxido-reducción de quinona-hidroquinona 1mM sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M (pH=2) obtenidas en distintas condiciones hidrodinámicas y temperaturas se muestran en las Figs. 4.12 y 4.13.

Como puede verse, el comportamiento voltamétrico del sistema se corresponde con el esperado para un sistema irreversible a todas las temperaturas estudiadas y se caracterizan por la presencia de un único pico anódico y catódico. Las curvas

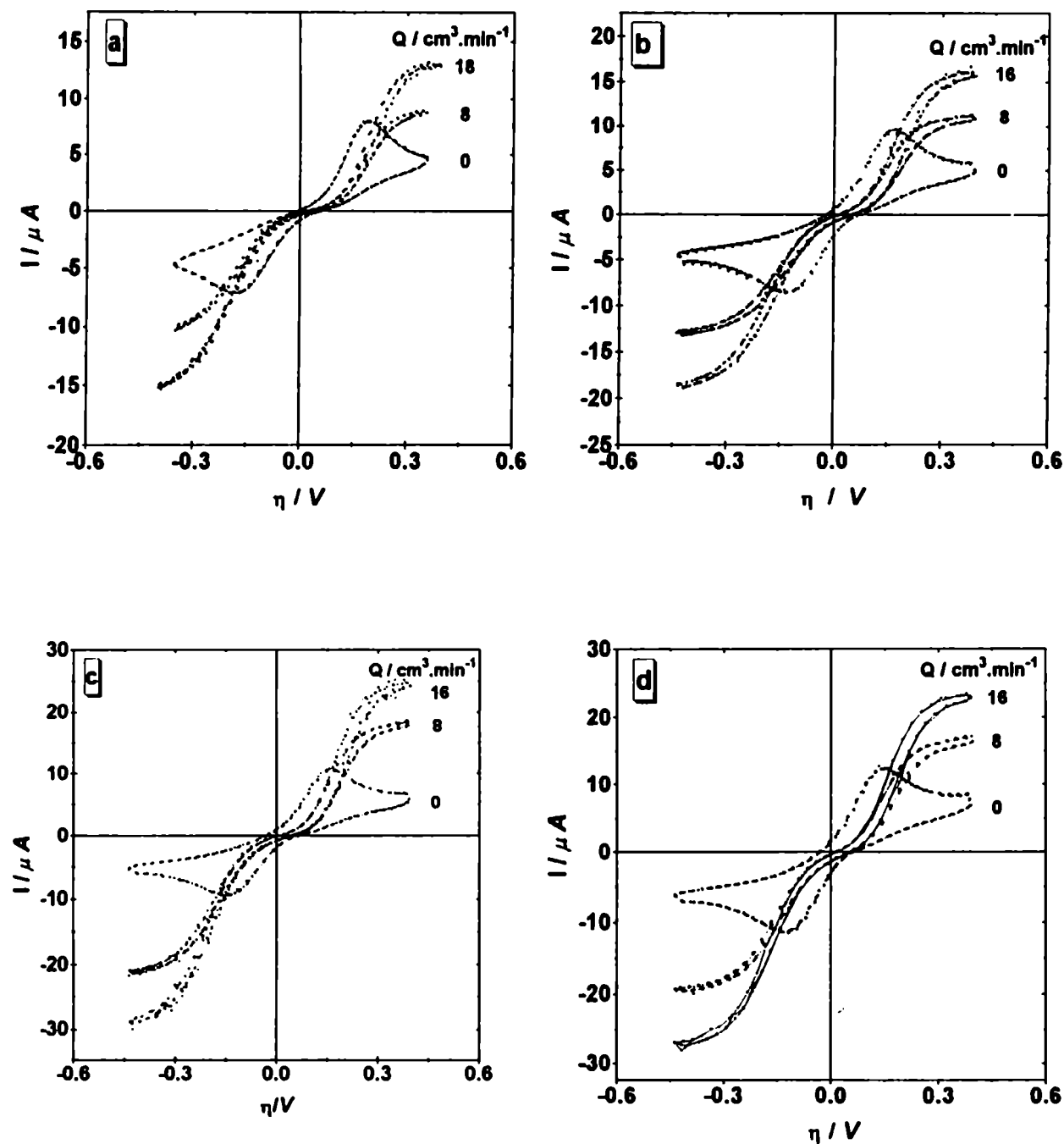


Figura 4.12: Curvas de polarización estacionarias para quinona-hidroquinona 1mM sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M (pH=2) a una velocidad de barrido 20mV/s, a) 25°C b) 35°C c) 45°C y d) 60°C (p=40bar).

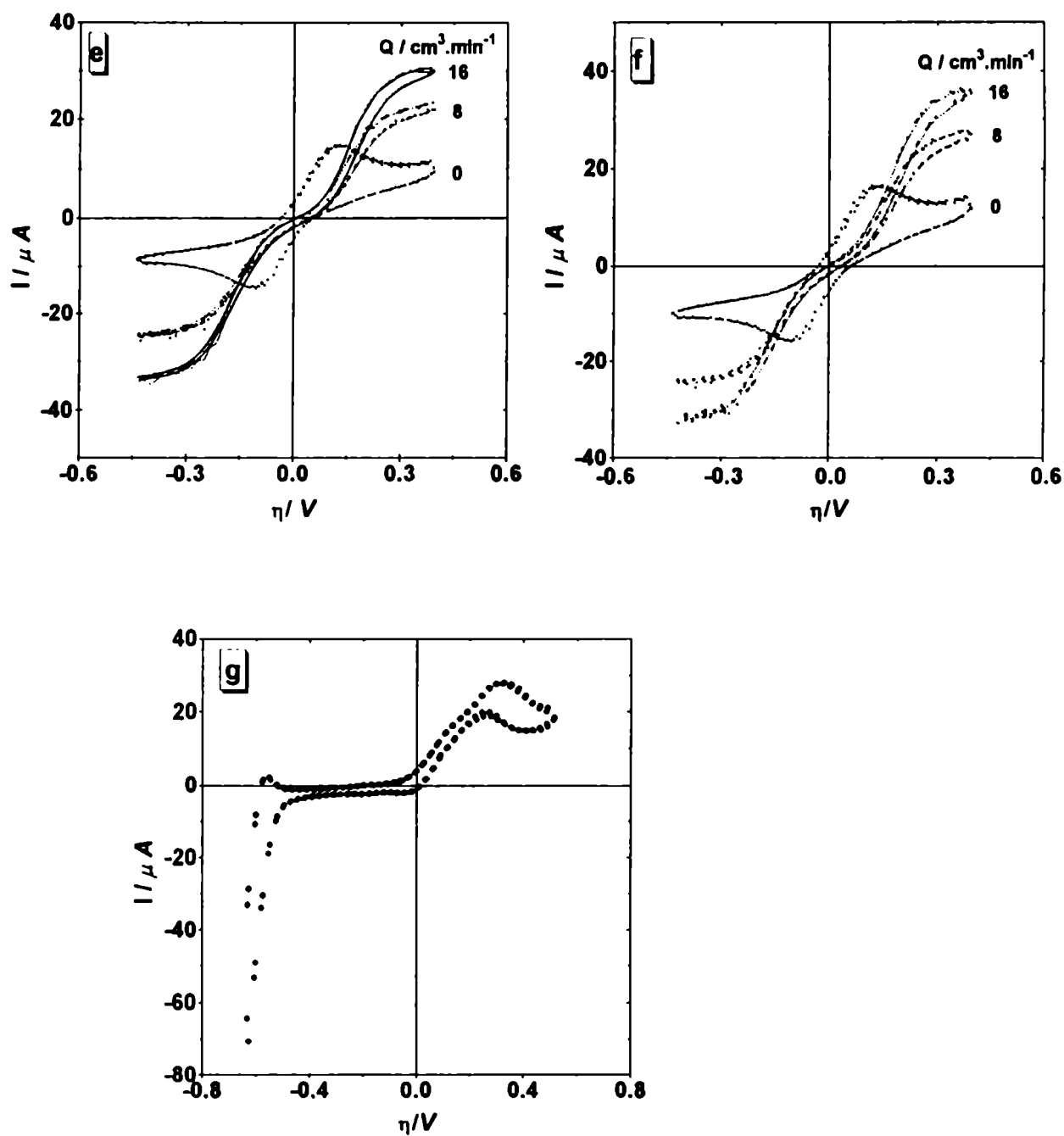


Figura 4.13: continuación e) $80^{\circ}C$, f) $90^{\circ}C$ y g) $150^{\circ}C$.

de polarización estacionarias muestran poca histéresis cuando la velocidad de barrido es de 5 mV/s y alcanzan una región de marcado perfil convectivo-difusional, fundamentalmente a las temperaturas más bajas. En la Fig. 4.13g, se observa como a 150°C se produce el envenenamiento de la superficie del electrodo, indicando la descomposición térmica del sistema.

La ventana de potencial está condicionada por la reacción de evolución de oxígeno, la que se debe evitar ya que por encima de 100°C aumenta la velocidad de descomposición térmica del sistema, catalizada por la presencia de oxígeno [52].

La amplia región de potencial a cubrir y las bajas velocidades de barrido necesarias para no distorsionar las curvas de polarización, motivó hacer las medidas de corriente en función del flujo en forma potenciostática.

Debido a que las corrientes, no alcanzan en todos los casos un valor límite bien definido, los coeficientes de difusión se obtuvieron a través de gráficos de Koutecky-Levich, los cuales se muestran en las Figs. 4.14 y 4.15. Como era de esperar para un sistema irreversible las pendientes de Koutecky-Levich no dependen del potencial aplicado. La pequeña diferencia de pendiente a bajos sobrepotenciales, la adjudicamos a perturbaciones introducidas por el sistema de inyección que se magnifican cuando las corrientes son bajas.

Este sistema se estudió también con electrodo de disco-rotatorio a 25° , 30° , 40° y 50°C . El límite de temperatura lo impone el dispositivo experimental, ya que por tratarse de un sistema que trabaja a presión atmosférica, por encima de 50°C comienza a contaminarse la solución por la evaporación y posterior condensación del solvente en la superficie del rotor.

Los gráficos de Koutecky-Levich se muestran en la Fig. 4.16. En la Tabla 4.6 se resumen los resultados obtenidos con electrodo de pared-tubo y con electrodo de disco rotatorio.

Con la finalidad de analizar la estabilidad térmica del sistema se determinaron los coeficientes de difusión de quinona por encima de 60°C . En la Fig. 4.17 se muestran

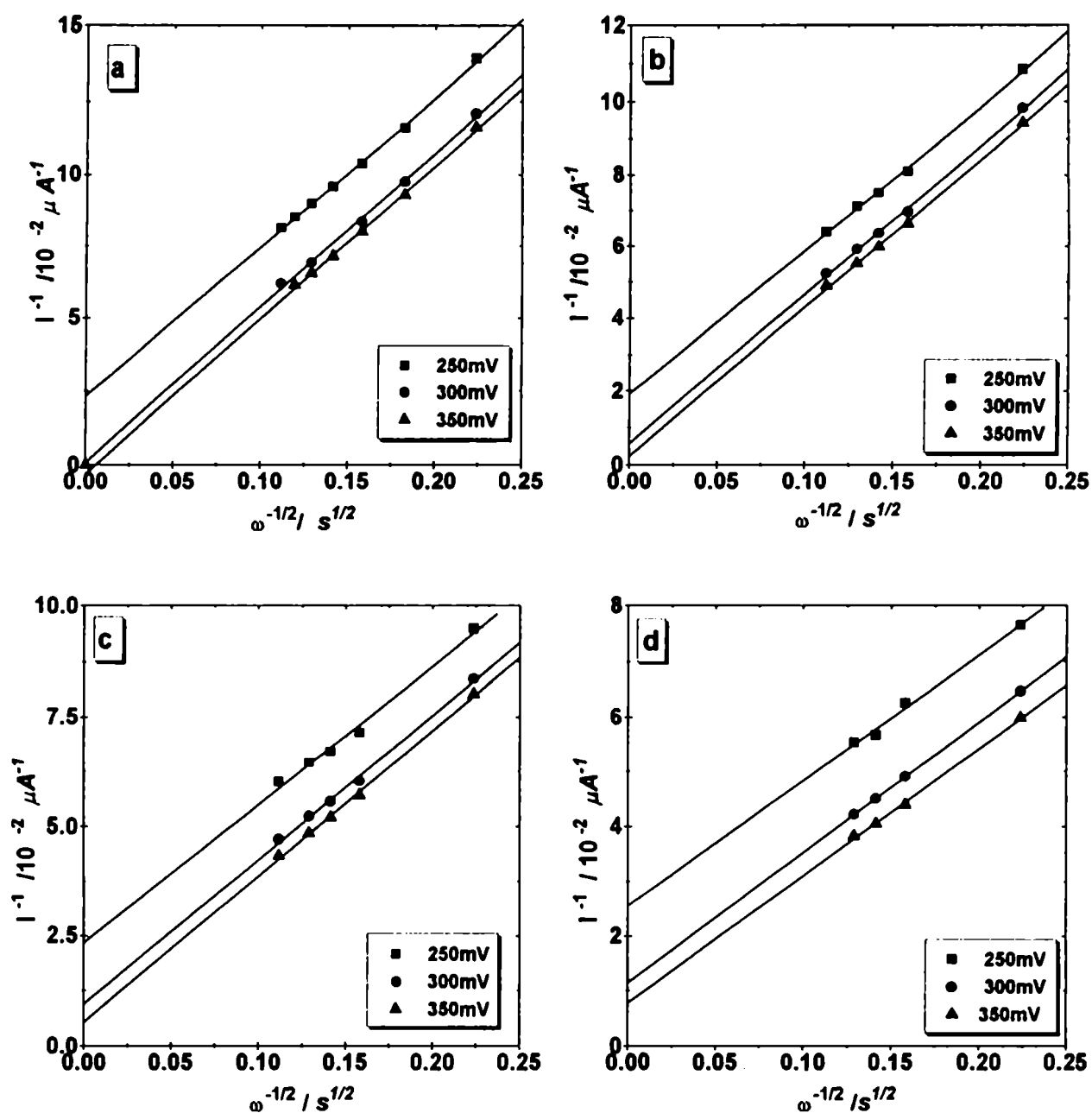


Figura 4.14: Gráficos de Koutecky-Levich para la oxidación de hidroquinona 1mM sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 2 con electrodo de pared-tubo a) 25°C b) 35°C c) 45°C y d) 60°C (p=40bar).

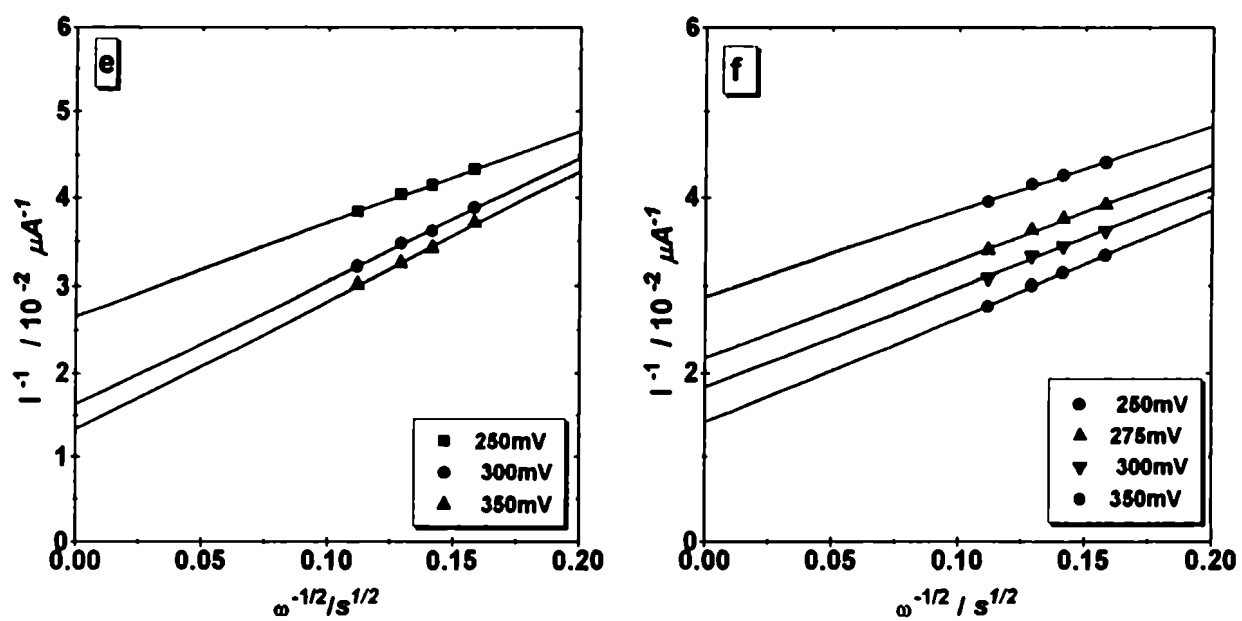


Figura 4.15: continuación: e) 80°C y f) 90°C

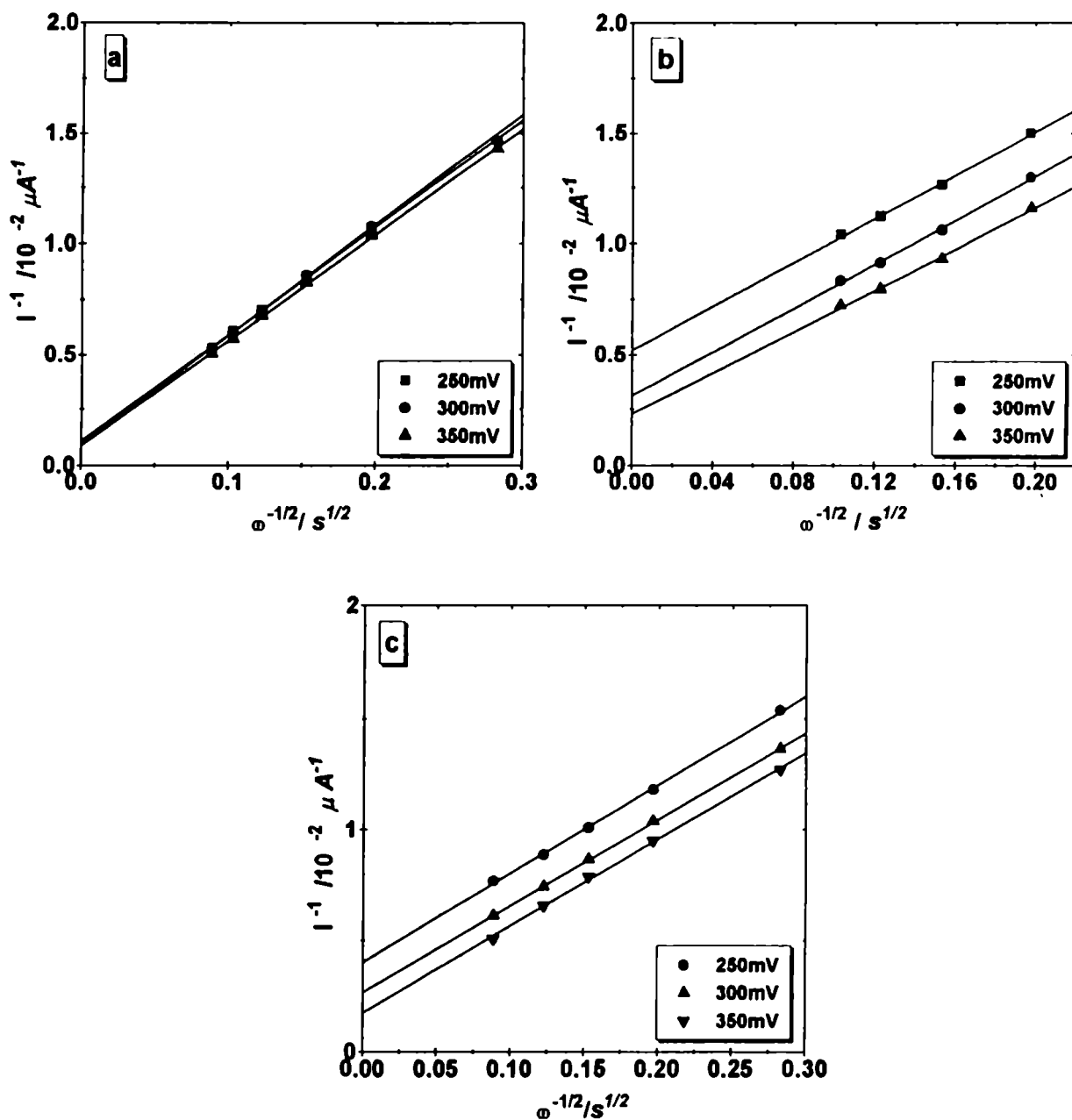


Figura 4.16: Gráficos de Koutecky-Levich para la oxidación de hidroquinona 1mM sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 2, obtenidos con electrodo de disco rotatorio - a) 25°C, b) 30°C y c) 40°C.

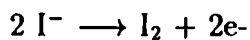
Tabla 4.6: Coeficientes de difusión ($10^6 \text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) de hidroquinona en Na_2SO_4 (pH 2.0) obtenidos con electrodo de pared-tubo y de disco rotatorio ($p=40$ bar).

T / °C	D_{QH}^{EPT}	D_{QH}^{EDR}
25	7.1	7.2
30	—	7.6
35	9.1	—
40	—	9.5
45	12.0	—
50	—	23.6
60	17.0	—
80	36.0	—
90	48.0	—

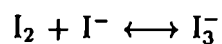
los gráficos correspondientes a la reducción de la quinona obtenidos con EPT y los coeficientes difusión de la misma se resumen en la Tabla 4.7.

4.2.4 Sistema: I_2/I^- .

Se determinaron los coeficientes de difusión de ioduro en NaIISO_4 0.2 M en el intervalo de 18° a 215°C . En este caso, la oxidación puede proceder directamente a través de:



o bien a través del intermediario I_3^- ,



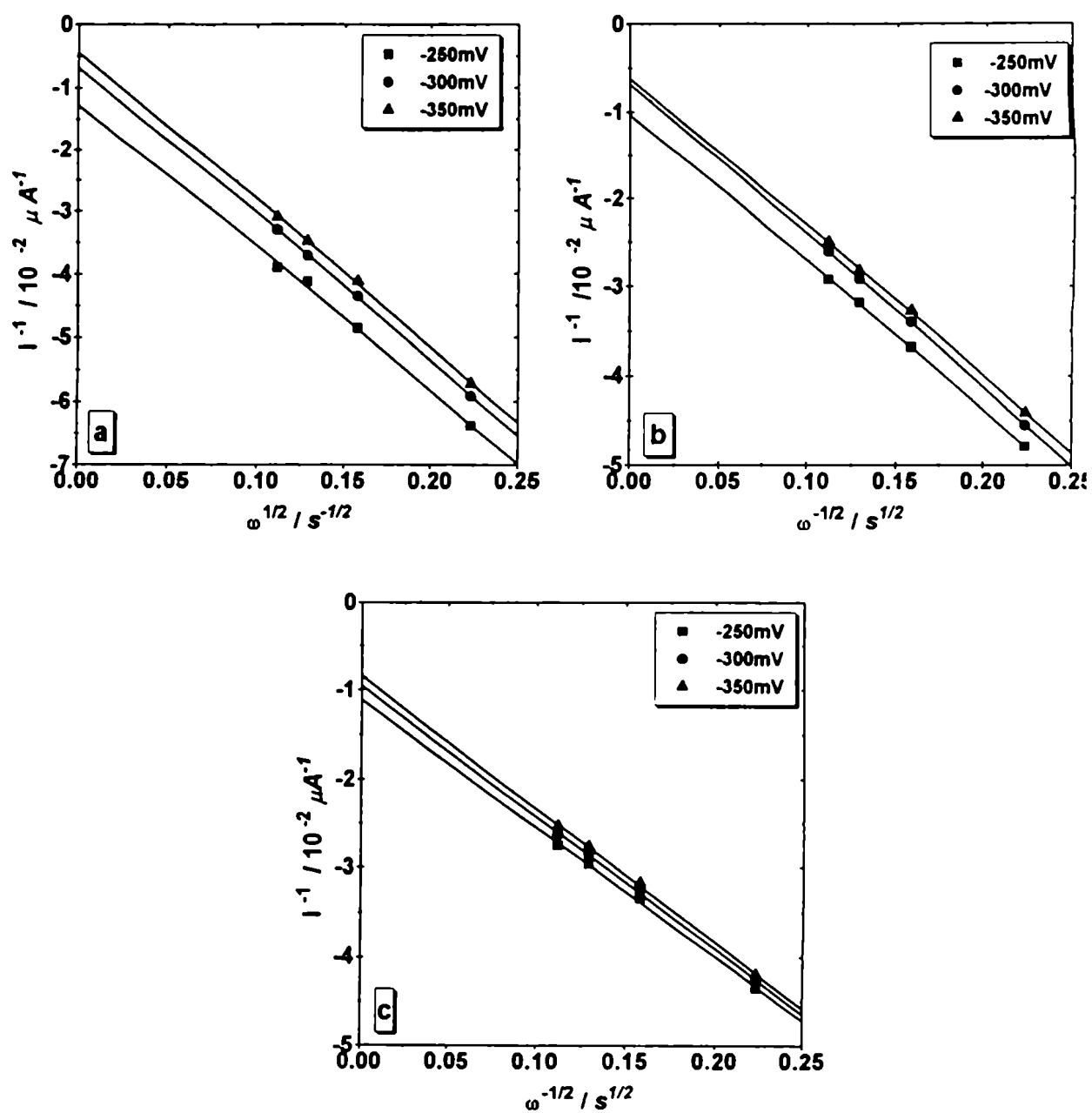
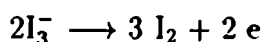


Figura 4.17: Gráficos de Koutecky-Levich para la reducción de quinona 1mM sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 2 a) 60°C b) 80°C y c) 90°C (p=40 bar).

Tabla 4.7: Coeficientes de difusión ($10^6 \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de quinona en Na_2SO_4 (pH 2.0) obtenidos con electrodo de pared-tubo en función de la temperatura a una presión de 40 bar.

T / °C	D_Q (EPT)
60	19.9
80	31.1
90	36.9



Si la especie I_3^- es la que se reduce, la corriente medida será menor debido a que dicha especie presenta un coeficiente de difusión menor que el I^- . Toren *et al* [58] encontraron que cuando inicialmente solo hay I^- presente en la solución, la contribución del I_3^- formado a la corriente puede considerarse despreciable.

Si bien las medidas a alta temperatura involucran tiempos largos debido a la necesidad de termostatar la solución, nuestro sistema garantiza la renovación permanente de la solución en contacto con el electrodo. En estas condiciones, es de esperar que lo observado por Toren *et al*, pueda extenderse a nuestras condiciones experimentales.

En este caso, las determinaciones se hicieron con la celda de de titanio descripta en el Capítulo 3 y un electrodo de trabajo de $50 \mu\text{m}$ de radio. La dimensión del electrodo, permitió obtener información de transporte en solución en condiciones estacionarias por dos vías alternativas: con convección forzada (EPT) y en ausencia de flujo a partir de las corrientes límites difusionales.

Las curvas de polarización estacionarias se muestran en las Figs. 4.18 y 4.19. Como puede observarse, las mismas presentan un *plateau* bien definido y se desplazan a potenciales negativos al aumentar la velocidad de flujo.

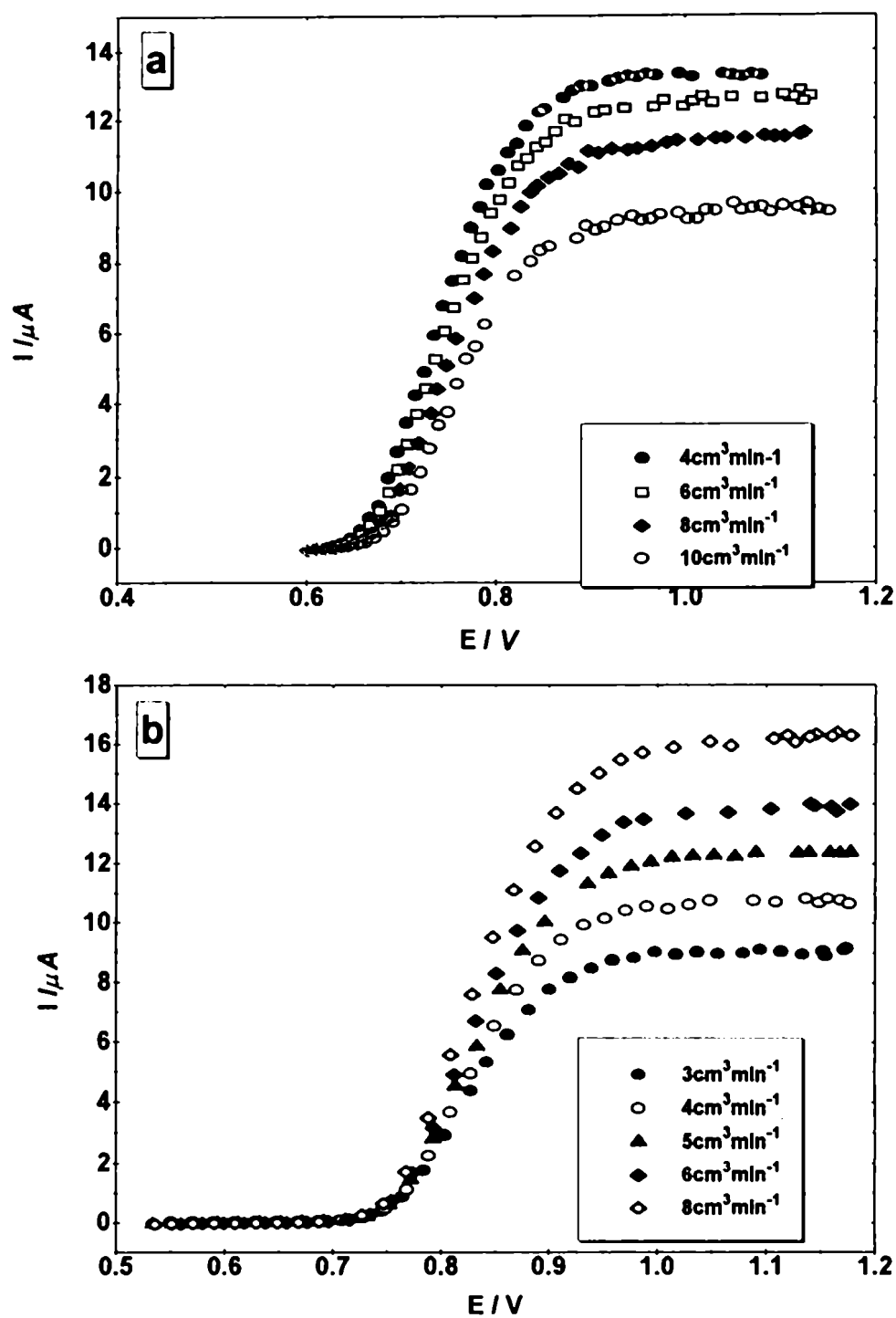


Figura 4.18: Curvas de polarización estacionarias de yoduro 10mM sobre Pt en NaHSO_4 0.2 M y velocidad de barrido 20 mV/s a) $105^{\circ}C$ y b) $130^{\circ}C$ ($p=40\text{ bar}$).

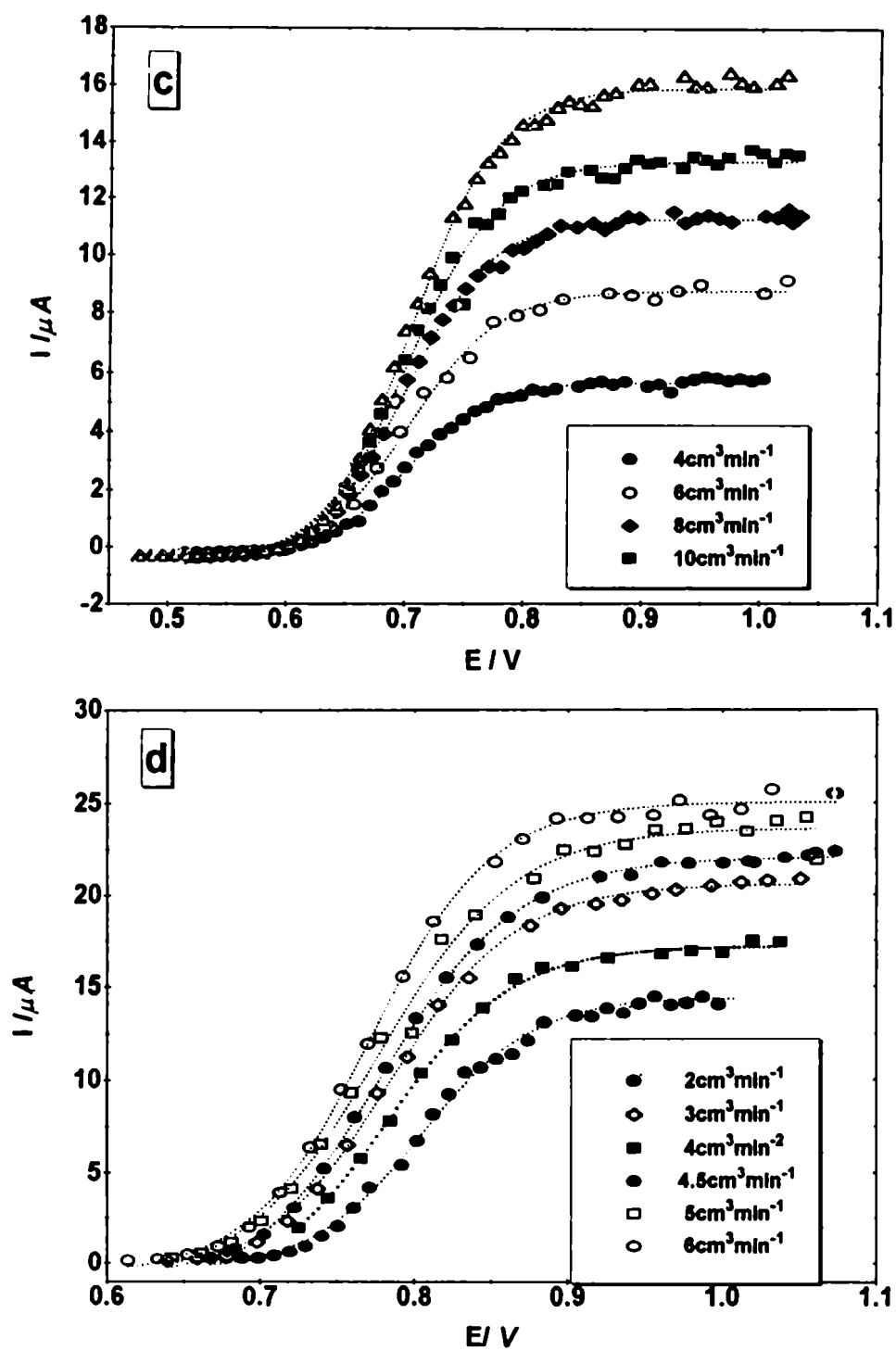


Figura 4.19: Idem Fig. 4.18 c) $152^{\circ}C$ y d) $215^{\circ}C$.

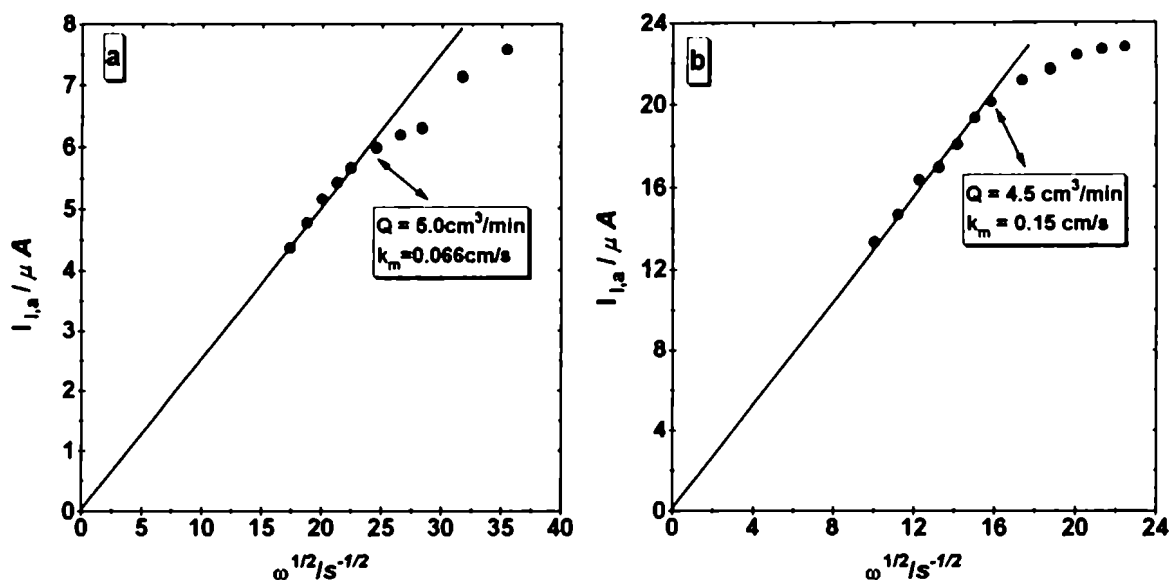


Figura 4.20: $I_{l,a}$ vs $\omega^{1/2}$ para la oxidación de I^- sobre Pt en NaHSO_4 0.2 M a) $52^\circ C$ y b) $180^\circ C$.

La posibilidad de alcanzar altas velocidades de transferencia de masa (ventana hidrodinámica 0.05- 0.2 cm/s), permitió establecer la existencia de un caudal límite a partir del cual los gráficos de Levich, dejan de ser lineales con $\omega^{1/2}$, indicando algún tipo de complicación cinética. En la Fig. 4.20 se muestran los gráficos de Levich donde puede observarse dicha desviación, aspecto que será discutido posteriormente.

Los coeficientes de difusión calculados a partir de las pendientes de Levich (Fig. 4.21) en la región lineal, muestran un excelente acuerdo dentro del error experimental, con los obtenidos a partir de las corrientes límites difusionales en ausencia de flujo. En la Tabla 4.8 se resumen los coeficientes de difusión obtenidos por ambas técnicas.

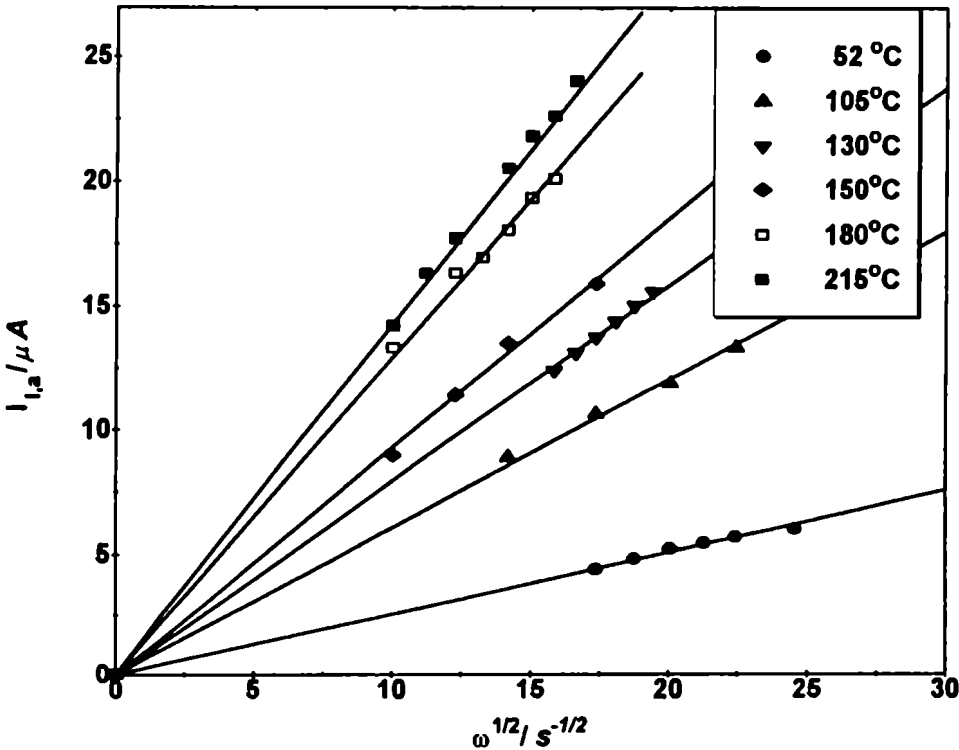


Figura 4.21: Gráfico de Levich para la oxidación de ioduro 10mM sobre Pt en $NaHSO_4$ 0.2 M a 40 bar.

Tabla 4.8: Coeficientes de difusión ($10^6 \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) de yoduro en NaHSO_4 0.2 M en función de la temperatura a 40 bar.

T / °C	D_{EPT}	$D_{\mu\text{electrodo}}$
18	—	8.3
51	22.5	22.5
102	36.2	—
105	—	40.6
126	49.5	—
130	52.6	—
151	—	66.0
155	63.9	—
180	—	87.0
182	110.0	—
216	132.0	—

4.3 Cinética de transferencia de carga.

4.3.1 Sistema: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

El sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ es particularmente adecuado para evaluar el dispositivo desarrollado y analizar su utilidad para estudios de cinética electroquímica, ya que se dispone de abundante información experimental a temperatura ambiente con EDR, constantes de transferencia de masa, coeficientes de transferencia aparentes y energía de activación, esta última determinada en el intervalo 25°-50°C.

La información cinética se obtuvo de las respectivas voltametrías hidrodinámicas registradas a baja velocidad de barrido (5mV/s) y utilizando como electrodo de referencia de baja impedancia, un electrodo indicador de Pt que adopta el potencial de la cupla e isotérmico con el electrodo de trabajo.

Los reactivos utilizados garantizaban una concentración de iones cloruro menor que 10 ppm y previo a las mediciones la superficie del electrodo se activaba variando el potencial cíclicamente a alta velocidad de barrido, en ausencia de flujo, hasta alcanzar una respuesta voltamétrica reproducible.

Debido a que la reacción $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en medios conteniendo sulfato presenta altas velocidades de transferencia de carga y con la finalidad de caracterizar la cinética de reacción a través de los respectivos coeficientes de transferencia de carga y la corriente de intercambio, se optó por seguir en forma paralela los tratamientos de datos propuestos por Randles [46] e Iwasita *et al.* [47], ya descritos en el Capítulo 2.

Como puede observarse en la Fig. 4.22a para $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 5mM a 32°C, la corriente observada en función del sobrepotencial muestra marcadas diferencias con respecto a la corriente reversible calculada para k_m igual a 0.0055cm/s y es de esperar que bajo estas condiciones ambos tratamientos sean equivalentes.

Las Figs. 4.22b y c muestran los respectivos gráficos de $-\ln(m)$ y $\ln(Y)$ vs η . En

Tabla 4.9: Parámetros cinéticos para el sistema $[\text{Fe(II)}]=[\text{Fe(III)}]^{-1}$ 1mM sobre Pt, 2 5mM en Na_2SO_4 0.2 M a pH 1.5 calculados a partir de los tratamientos de datos propuestos por Randles^R e Iwasita^I.

T	α_a^R	α_c^R	k_o^{a-R}	k_o^{c-R}	α_a^I	α_c^I	k_o^{a-I}	k_o^{c-I}
°C			$10^3/\text{cm.s}^{-1}$	$10^3/\text{cm.s}^{-1}$			$10^3/\text{cm.s}^{-1}$	$10^3/\text{cm.s}^{-1}$
25	0.59	0.41	2.6 ¹	2.6 ¹	0.40	0.41	3.0 ^b	3.0 ^b
32	0.52	0.49	5.3 ²	5.9 ²	0.48	0.48	3.2 ^b	2.8 ^b
50	0.70	0.59	15.0 ¹	19.6 ¹	0.48	0.46	18.0 ^a	11.0 ^a
75	0.47	0.53	12.6 ²	14.8 ²	0.43	0.51	13.0 ^b	10.4 ^b
85	0.42	0.58	62.0 ¹	68.0 ¹	0.51	0.40	41.0 ^a	42.0 ^a

la Fig. 4.23 pueden observarse los resultados obtenidos a 75°C y una constante de transferencia de masa de 0.076 cm/s (20 cm³/min).

A 85°C y el máximo caudal accesible (20 cm³/min, $k_m=0.087\text{cm/s}$), el carácter reversible de las curvas corriente-potencial aumenta de forma tal que la corriente observada prácticamente iguala a la corriente reversible, como puede verse en la Fig. 4.24a. En estas condiciones el error en el término $-\ln(m)$, alcanza el 10 % y por ende aumenta el error en la determinación de la densidad de la corriente de intercambio.

La Fig. 4.25 muestra en forma comparativa la curva de corriente-potencial obtenida experimentalmente a 107°C y la corriente reversible calculada. Como puede observarse a esta temperatura no puede obtenerse información cinética, ya que el sistema se comporta reversiblemente. La Tabla 4.9 resume los resultados obtenidos utilizando ambos tratamientos.

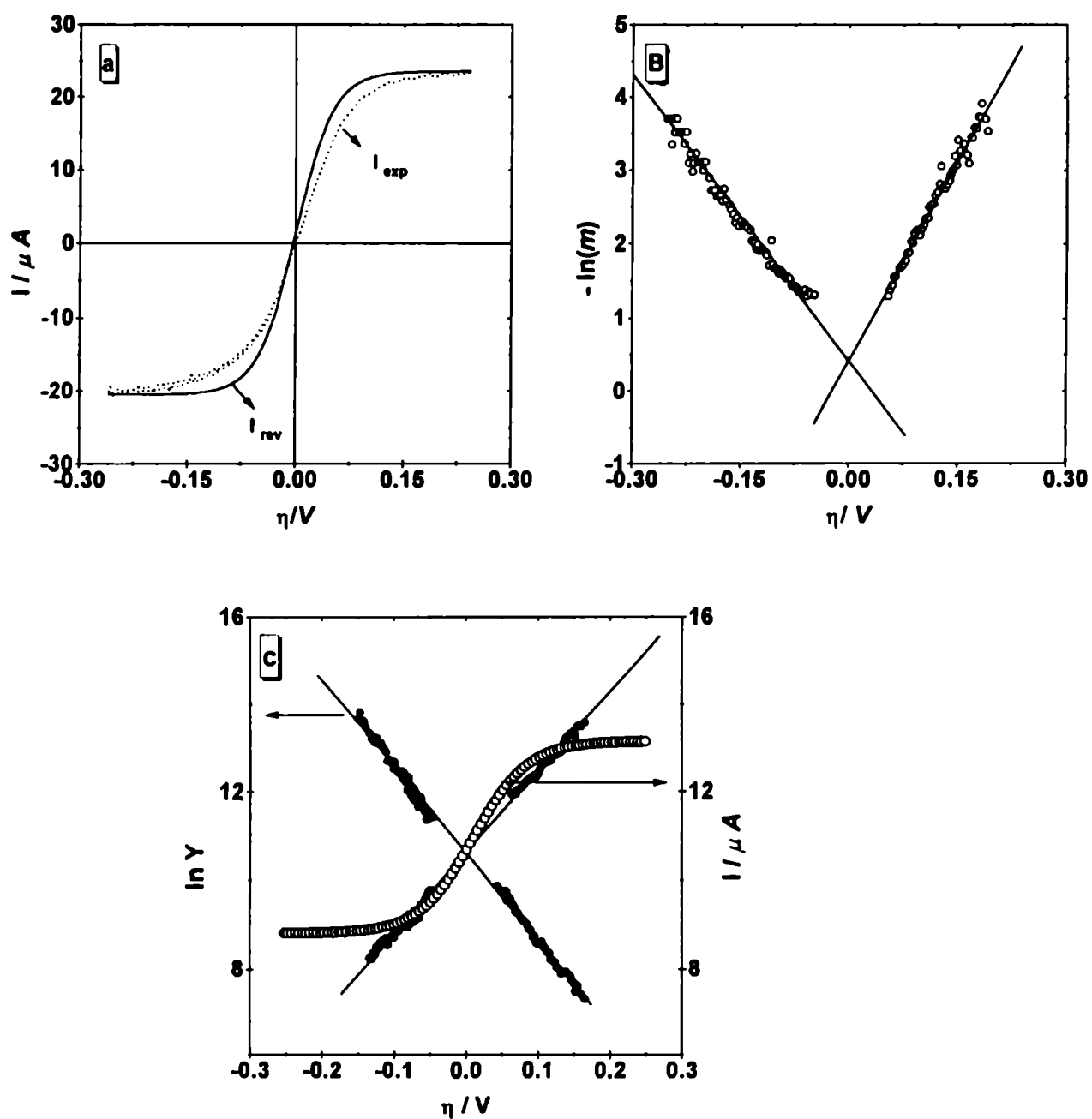


Figura 4.22: a) Curvas de corriente-potencial experimental y corriente reversible calculada b) $-\ln(m)$ vs η y c) $I (\times 0.1)$ vs η y $\ln(Y)$ vs η para $[Fe(II)] = [Fe(III)] = 5 \text{ mM}$ sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 1.5 a 32°C y 40 bar.

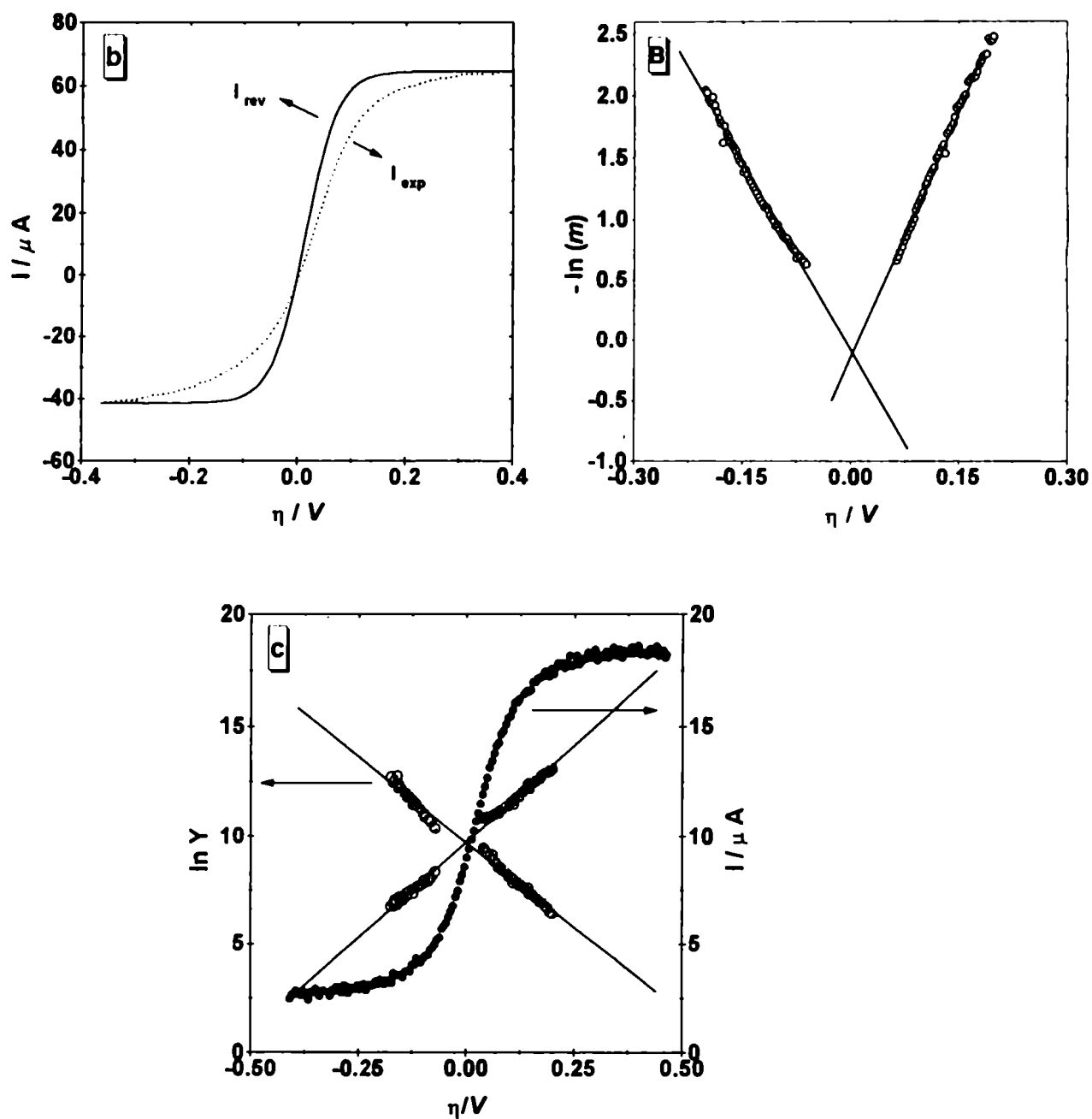


Figura 4.23: a) Curvas de corriente-potencial experimental y corriente reversible calculada b) $-\ln(m)$ vs η y c) I ($\times 0.1$) vs η y $\ln(Y)$ vs η para $[\text{Fe(II)}]=[\text{Fe(III)}]=5\text{mM}$ sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 1.5 a 75°C y 40 bar.

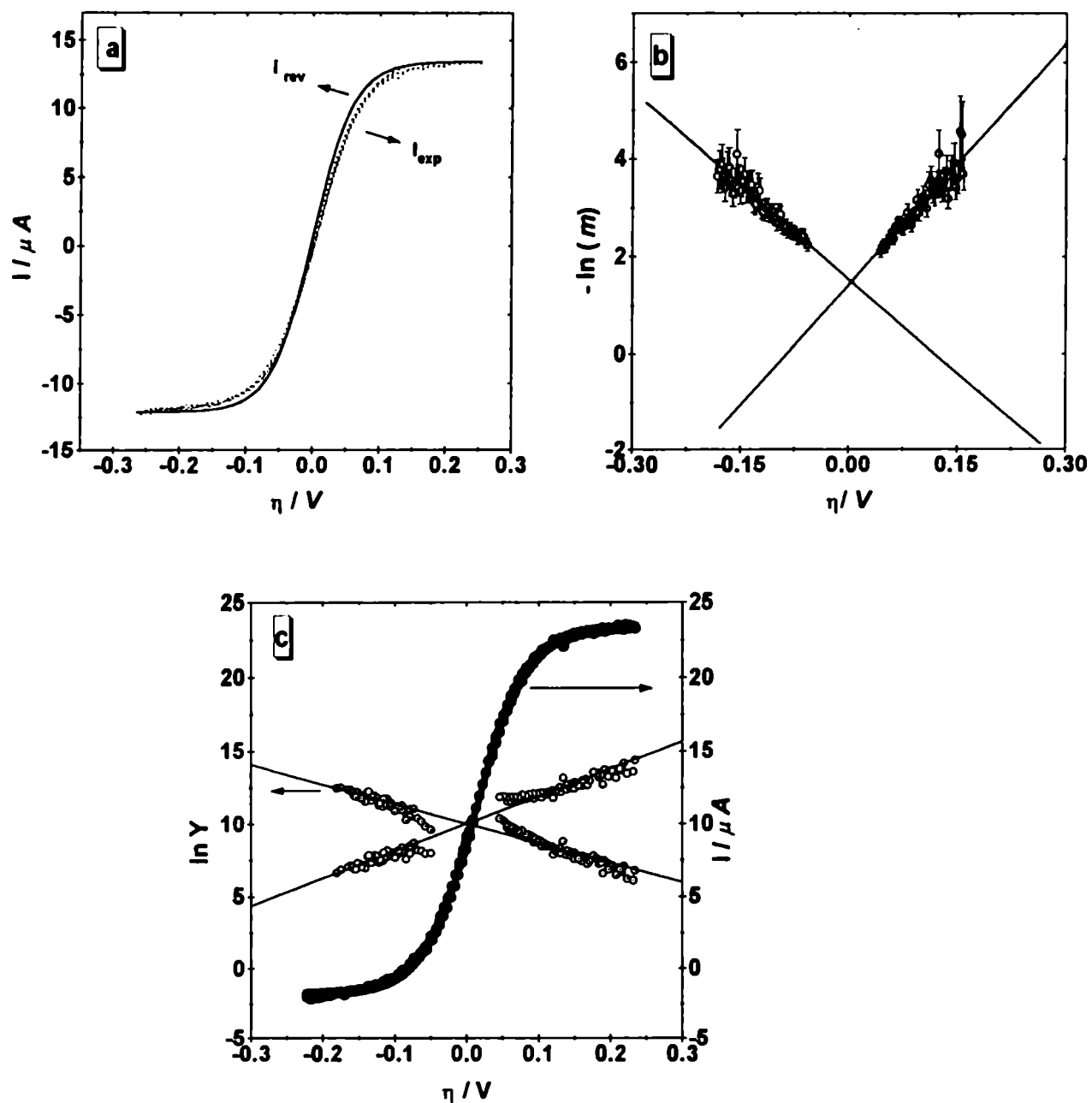


Figura 4.24: a) Curvas de corriente-potencial experimental y corriente reversible calculada b) $-\ln(m)$ vs η y c) I ($\times 0.1$) vs η y $\ln(Y)$ vs η . para $[Fe(II)] = [Fe(III)] = 1 \text{ mM}$ sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 1.5 a 85°C y 40 bar.

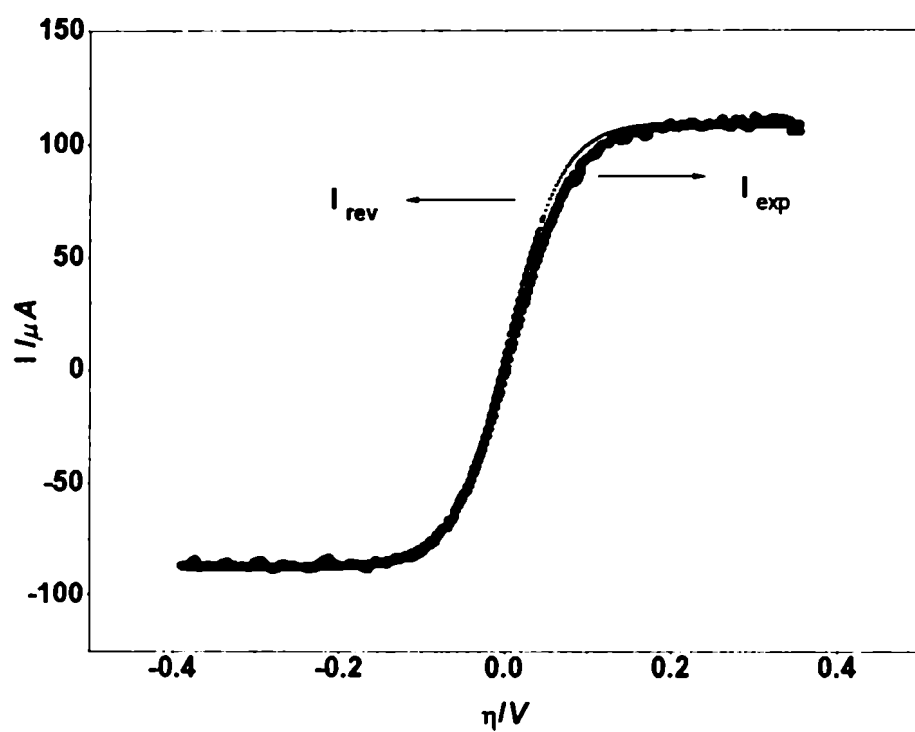


Figura 4.25: Curvas de corriente-potencial experimental y calculada para $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 5\text{mM}$ sobre Pt en Na_2SO_4 0.2 M pH 1.5 a 107°C y 40 bar.

Tabla 4.10: Parámetros cinéticos para el sistema Q/QH sobre Pt en Na_2SO_4 pH=0.2

T	α_a^{ap}	k_a^{ap}	α_c^{ap}	k_c^{ap}	k_m
°C		$10^5/\text{cm.s}^{-1}$		$10^5/\text{cm.s}^{-1}$	$10^3/\text{cm.s}^{-1}$
25	0.72	7.68	0.54	9.65	0.011
35	0.74	11.4	0.62	10.4	0.015
60	0.63	36.6	0.59	49.0	0.021
80	0.72	49.8	0.62	57.0	0.031
90	0.75	60.8	0.67	53.8	0.067
120	1.03	68.4	0.78	60.49	0.093

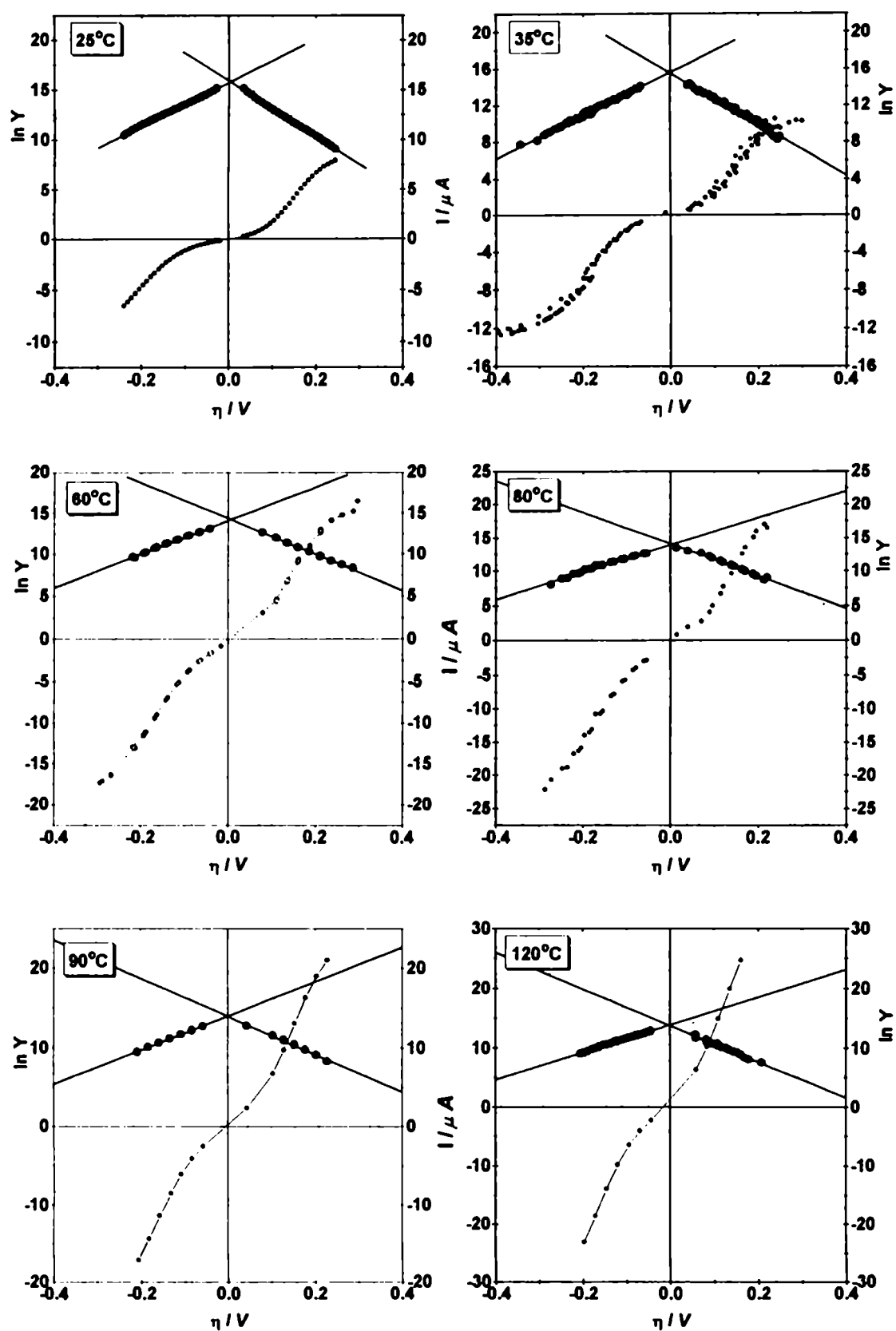
4.3.2 Sistema: quinona-hidroquinona (Q/QH).

En la Fig. 5.10 se muestran los gráficos obtenidos utilizando el tratamiento propuesto por Randles, para este sistema a partir de las curvas de polarización estacionarias, que se han incluido en la figura. Los gráficos de Randles presentan cierta asimetría entre las ramas anódica y catódica.

La Tabla 4.10 resume los valores obtenidos, de constantes de velocidad y coeficientes de transferencia aparentes en función de la temperatura. El valor informado de k_{ap} se obtuvo suponiendo que los ordenes de reacción respecto a quinona e hidroquinona son iguales a uno, como los de temperatura ambiente a este valor de pH.

4.3.3 Sistema: I_2/I^- .

Las curvas de polarización estacionarias a 18° y 52°C, en ausencia de flujo, se caracterizan por la presencia de un pronunciado pico catódico cuando se revierte el

Figura 4.26: $\ln(Y)$ vs η para quinona-hidroquinona 1 mM sobre Pt en Na_2SO_4 0.2

potencial después de haber alcanzado la región de corriente límite (Figs. 4.27a,b). Dicho pico se debe a la precipitación de I_2 sobre la superficie del electrodo, debido a que cuando se alcanza la condición de corriente límite, la $C_{I^-}^o = 0$, mientras que la $C_{I_2}^o = C_{I_2}^\infty = 10\text{mM}$, valor que supera la solubilidad a ambas temperaturas.

A 100°C , la solubilidad es igual a 17.2mM , lo que explica la ausencia de dicho pico en la curva de polarización obtenida a 105°C (Fig. 4.27d). Como se puede observar en la Fig. 4.27c, lo mismo ocurre a 52°C en presencia de flujo, donde el gradiente de concentración que se genera como consecuencia de la convección impediría que se supere la solubilidad y precipite sobre la superficie ¹.

Como ya se mencionó, los gráficos de Levich presentan una marcada curvatura a altos valores de caudal, indicando algún tipo de complicación cinética o un cambio en el mecanismo de reacción, por ejemplo un equilibrio en solución que involucre a la especie electroactiva previo al paso de transferencia de carga, o bien que un intermediario de reacción se pierda por una vía alternativa, que impida la transferencia del segundo electrón.

Un gráfico del número aparente de electrones intercambiados en la reacción global, calculado a partir de Ec. 4.1 y los coeficientes de difusión, obtenidos de las curvas de polarización estacionarias en ausencia de flujo en función de $\ln(\omega)$, se muestran en la Fig. 4.28. Este tipo de representación indica que en la región lineal de los gráficos de Levich, el número de electrones intercambiados es constante e igual a 2 dentro del error experimental, mientras que por encima de dicha región de caudal disminuye progresivamente. Esto nos indica que parte del iodo adsorbido se pierde antes de que se transfiera un segundo electrón.

Para la determinación de los parámetros cinéticos que caracterizan a la reacción de electrodo se analizaron la curvas de polarización estacionarias, en la región de caudal donde se cumple Levich, utilizando la ecuación de Tafel corregida por transporte.

Debido a que la finalidad de este trabajo es demostrar la potencialidad del dis-

¹En el apéndice B.1.1 se han tabulado los valores de solubilidad en función de la temperatura.

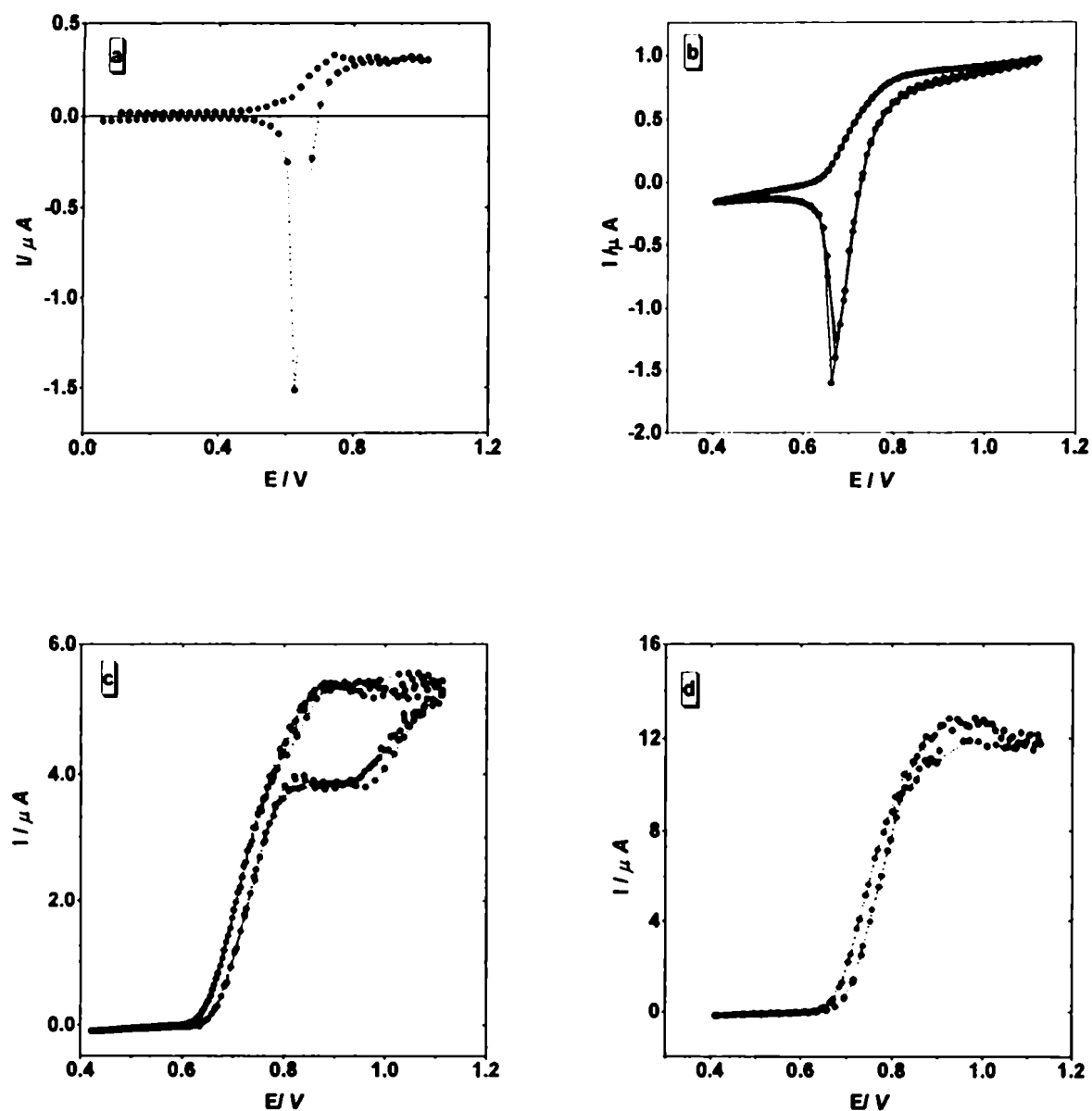


Figura 4.27: Curvas de polarización de yoduro 10mM en NaHSO_4 0.2 M sobre Pt a una velocidad de barrido de 20 mV/s a) 18.0°C ($Q=0$), b) 52.5°C ($Q=0$), c) 52.5°C ($Q=5 \text{ cm}^3/\text{min}$) y d) 105°C ($Q=0$).

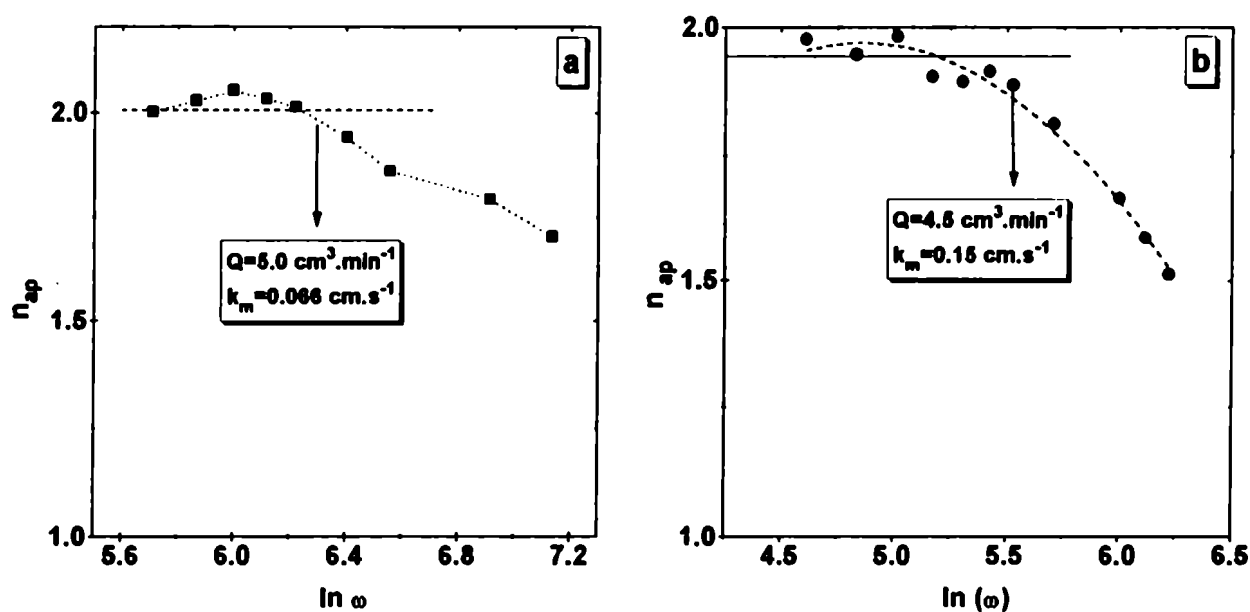
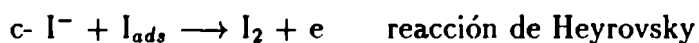


Figura 4.28: n_{ap} vs $\ln \omega$ a) 52.5°C y b) 180°C .

positivo desarrollado para el estudio de reacciones electroquímicas en condiciones hidrotérmicas y no el estudio de mecanismos de reacción, no se determinaron ordenes de reacción para el análisis cinético.

Se analizaron los ordenes de reacción propuestos a temperatura ambiente. Los mecanismos propuestos para esta reacción, involucran las siguientes posibles etapas:



Diversos autores encuentran a temperatura ambiente que la velocidad de reacción esta gobernada por la reacción de Volmer, con coeficientes de transferencia aparentes

que oscilan entre 0.6 y 0.78. [59, 60, 61]. En todos los casos, estos autores han considerado que los valores de cubrimiento superficial (θ) son bajos y por ende $(1-\theta) \approx 1$ y $\theta = K [I^-] \exp(f E)$ donde K está relacionada con las constantes de velocidad de la etapa a . En las condiciones descritas, la expresión de la corriente viene dada por:

$$I = k_v^o F A \left[1 - \frac{I}{I_{l,a}} \right] C_{I^-}^{\infty} \exp(\alpha_v f E) \quad (4.6)$$

Janssen *et al* [62] a través de estudios de impedancia faradaica cerca del potencial de equilibrio, encuentran que un mecanismo de tipo Volmer-Heyrovsky con $\theta = 0.46$ y $\alpha = 0.5$ representa mejor sus resultados experimentales.

De acuerdo a las expresiones utilizadas por Janssen *et al* tanto el orden de reacción respecto a la especie yoduro ($2(1-\theta)$), como la pendiente de Tafel ($(\alpha_H + 1 - \theta)f$) son función del grado de cubrimiento superficial.

Teniendo en cuenta que el orden puede cambiar con el mecanismo, se obtuvieron las pendientes de Tafel suponiendo orden 1 y 2 respectivamente. En las Tablas 4.11 y 4.12 se resumen los valores obtenidos, conjuntamente con los valores calculados de k_{ap} y α_{ap} para la reacción de oxidación de I^- .

La Fig. 4.29 muestra un gráfico de Tafel corregido por transporte a 105°C para la reacción de oxidación de yoduro sobre Pt, suponiendo orden 1 y 2 respectivamente (casos límites).

Si bien no se observan importantes variaciones en el valor de la ordenada y la pendiente con el caudal, los valores de ordenada y k_o que se informan corresponden al máximo valor de k_m de forma de tener una menor incidencia del transporte de masa sobre la constante cinética determinada.

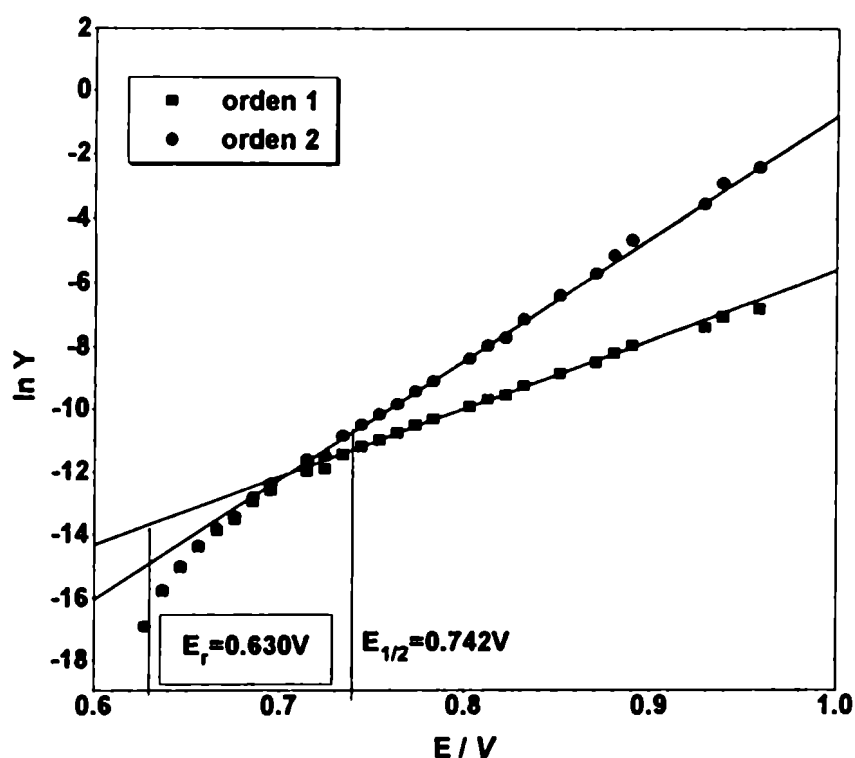


Figura 4.29: $\ln(Y)$ vs E para la reacción de oxidación de I^- 10mM sobre Pt en $NaHSO_4$ 0.2 M a $105^\circ C$.

Tabla 4.11: Parámetros cinéticos para orden 1 en yoduro. (^a promedio de las pendientes obtenidas a todos los caudales estudiados y ^b valores calculados con la máxima velocidad de transferencia de masa.)

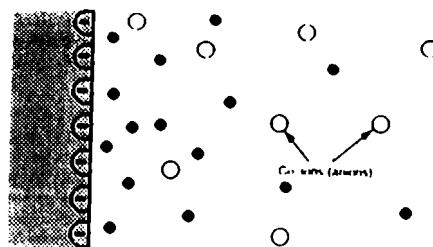
$T / ^\circ C$	$k_m / cm.s^{-1}$	pendiente	ordenada ($E=E_r$)	α_{ap}	$k_{ap} / cm.s^{-1}$
52	0.04	25.3	-14.2	0.71	0.009
105	0.07-0.11	24.5 ± 0.7^a	-13.7^b	0.80	0.015
130	0.07-0.12	25.3 ± 0.9^a	-13.8^b	0.88	0.014
152	0.05-0.12	28.1 ± 0.4^a	-13.2^b	1.03	0.027
180	0.02-0.17	27.4 ± 0.5^a	-16.2^b	1.07	0.0012
215	0.14-0.18	27.7 ± 0.5^a	-16.1^b	1.17	0.0016

Tabla 4.12: Parámetros cinéticos para orden 2 en ioduro.

T / °C	$k_m / \text{cm.s}^{-1}$	pendiente	ordenada ($E=E_r$)	α_{ap}	$k_{ap} / \text{cm}^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
52	0.04	33.5	-14.9	0.94	452.9
105	0.11	38.1	-14.9	1.24	486.4
130	0.12	37.4	-14.6	1.30	676.5
152	0.12	40.7	-13.5	1.49	2159.0
180	0.17	35.9	-18.5	1.40	15.1
215	0.18	36.3	-17.2	1.53	69.8

Capítulo 5

Discusión



En este capítulo se discutirá en primer lugar aspectos relacionados con el funcionamiento de la celda, particularmente los relacionados con el transporte de masa.

En segundo lugar se analizarán los coeficientes de difusión obtenidos y su relación con la especiación en solución para los distintos sistemas estudiados, como así también su dependencia con la temperatura a través de determinaciones de energías de activación.

Por último se estudiará la dependencia de las constantes de velocidad de transferencia de carga y los coeficientes de transferencia con la temperatura.

5.1 Transporte de masa en el electrodo de pared-tubo.

El dispositivo diseñado permite estudiar procesos de transferencia de masa y de carga en sistemas hidrotérmicos en condiciones hidrodinámicas hasta 250°C.

La primer etapa del trabajo como se discutió en el Capítulo 3, consistió en la construcción de la celda, lo que implicó un minucioso análisis y evaluación de materiales que pudieran adecuarse a las condiciones extremas de temperatura y

presión y fueran compatibles con los sistemas en estudio.

Posteriormente se determinaron las constantes de celda que describen la hidrodinámica del sistema por comparación de los coeficientes de difusión de ferrocianuro obtenidos con EPT, EDR y por cronoamperometría, como así también con valores reportados en bibliografía.

Con el objeto de establecer el límite de validez de las constantes de celda determinadas a temperatura ambiente, se determinaron los coeficientes de difusión de I^- hasta 215°C, en condiciones hidrodinámicas controladas (EPT) y en ausencia de flujo con microelectrodos ($r_e=50\mu m$) a partir de las corrientes límites difusionales, los resultados obtenidos permiten concluir que las constantes hidrodinámicas de celda, no varían en el intervalo de temperatura estudiado.

La reducción del diámetro del electrodo a $100\mu m$ (celda de titanio) permitió reducir el tamaño del tubo y alcanzar altos valores de k_m , a caudales a los cuales la temperatura aún puede ser adecuadamente controlada. Con el diseño experimental inicial (celda de acero con precámara), resultaba imposible estudiar cinéticas rápidas con k_o del orden de 0.1 cm/s , como ya se discutió en el Capítulo 4 cuando se analizaron los resultados obtenidos con el sistema Fe^{2+}/Fe^{3+} .

La Tabla 5.1 muestra en forma comparativa para EDR y EPT, la velocidad de rotación (Hz) y el caudal (cm^3/min) necesarios para alcanzar coeficientes de transferencia de masa equivalentes. Los calculos se llevaron a cabo suponiendo un valor de D y ν representativos, sin embargo hay que destacar que el aumento de temperatura y por ende el aumento de los coeficientes de difusión y la disminución de la viscosidad del medio contribuyen al aumento de las constantes de transferencia de masa, como se muestra en la Tabla 5.2.

Tabla 5.1: Coeficientes de transferencia de masa ($k_m/cm.s^{-1}$) para EDR (Hz) y EPT (cm^3/min) con $D = 10^{-5}cm^2.s^{-1}$ y $\nu = 0.01cm^2.s^{-1}$ ^a $d = 0.075cm$ y ^b $d = 0.2cm$.

$k_m/$ $cm.s^{-1}$	$\omega_{RDE}/$ Hz	$Q_{EPT}^a/$ cm^3/min	$Q_{EPT}^b/$ cm^3/min
0.01	≈ 50	≈ 1	≈ 15
0.05	≈ 1000	≈ 20	≈ 400

Tabla 5.2: Valores calculados de k_m para I^- en $NaHSO_4$ 0.2M, alcanzados en un EPT con un $d = 0.075cm$ y un $Q = 20cm^3/min$.

$T/$ $^{\circ}C$	$D.10^6/$ $cm^2.s^{-1}$	$\nu/$ $cm^2.s^{-1}$	$k_m/$ $cm.s^{-1}$
18	8.3	0.01	0.04
215	132.0	0.0015	0.37

5.2 Coeficientes de difusión

Bard *et al* fueron los pioneros en medir coeficientes de difusión en sistemas hidrotérmicos con técnicas electroquímicas, utilizando cronoamperometría y más recientemente voltametría con microelectrodos [13, 12]. Estos autores analizaron la dependencia con la temperatura de los coeficientes de difusión en términos del modelo más simple de difusión en líquidos, expresado por la relación de Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{2\pi c \mu r} \quad (5.1)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, μ la viscosidad de la solución, r el radio de la especie que difunde y c una constante numérica cuyo valor depende de la elección de las condiciones de contorno. En dicho modelo, c adopta el valor 2, cuando el tamaño de la especie que difunde es comparable al del solvente (condición *slipping*), mientras que cuando el tamaño de la especie que difunde es mayor que el del solvente c es igual a 3 (condición *sticking*) [63].

Esta aproximación tiene la limitación que solo considera que los cambios observados en los coeficientes de difusión con la temperatura obedecen a la disminución de la viscosidad del solvente y no considera el efecto de fricción dieléctrica descrito por Zwanzig [64], ni los cambios en la solvatación o especiación de la especie que difunde con la temperatura. Estos efectos no incluidos en el modelo hacen que el radio de la especie que difunde que se obtiene a partir de la Ec. 5.1 sea un radio *efectivo*, que varía con la temperatura y la composición del medio.

En las Figs 5.1 y 5.2, se muestran los valores de radio iónico, calculados a partir de la Ec. 5.1, suponiendo c igual a 3 y con los coeficientes de difusión obtenidos experimentalmente a cada temperatura para Fe^{3+} , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Como puede observarse en las Figs 5.1a y b y 5.2a, el radio efectivo de la especie

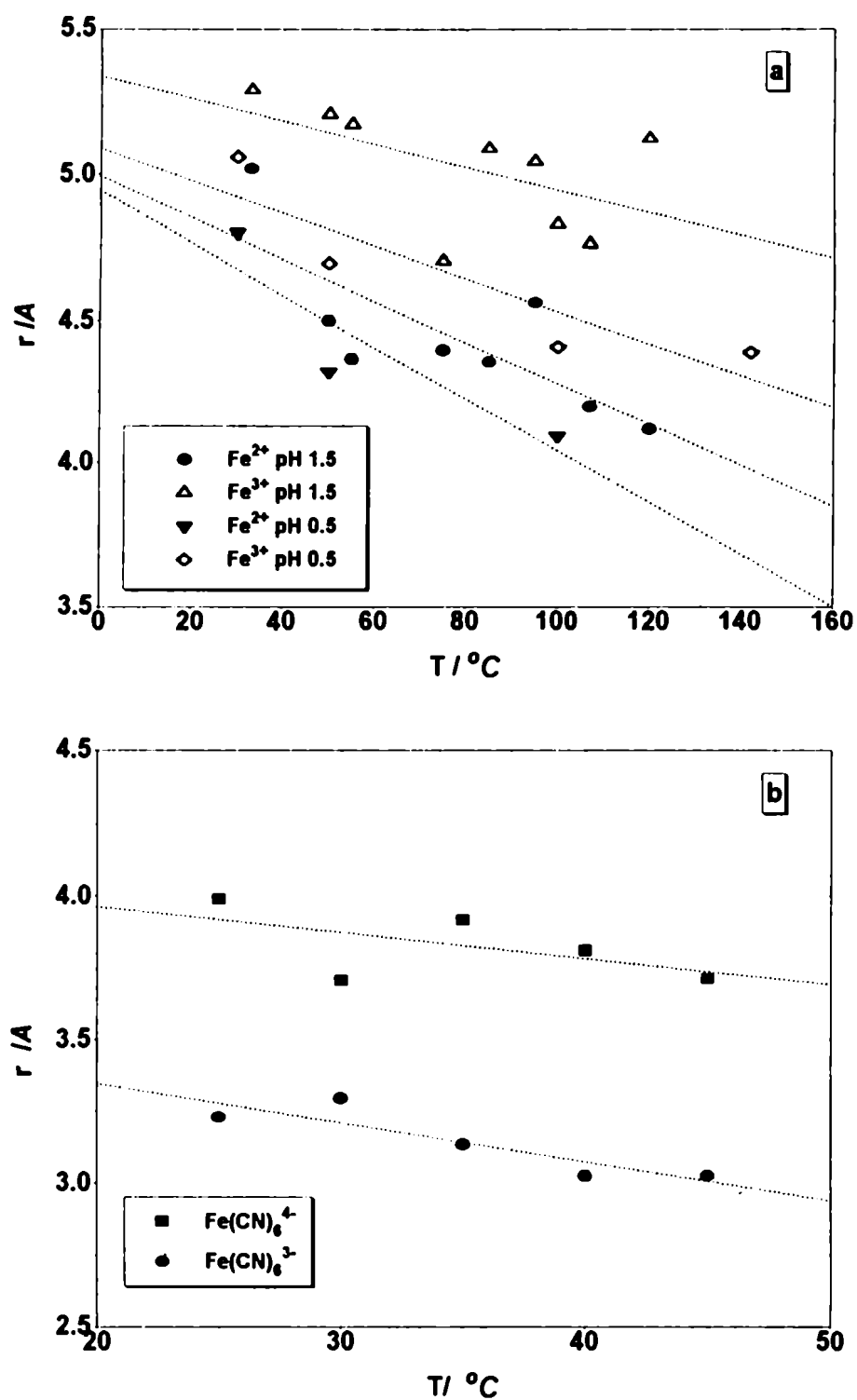


Figura 5.1: Radios efectivos (r) calculados con la relación de Stokes-Einstein para las temperaturas estudiadas a) Fe^{2+} e Fe^{3+} b) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

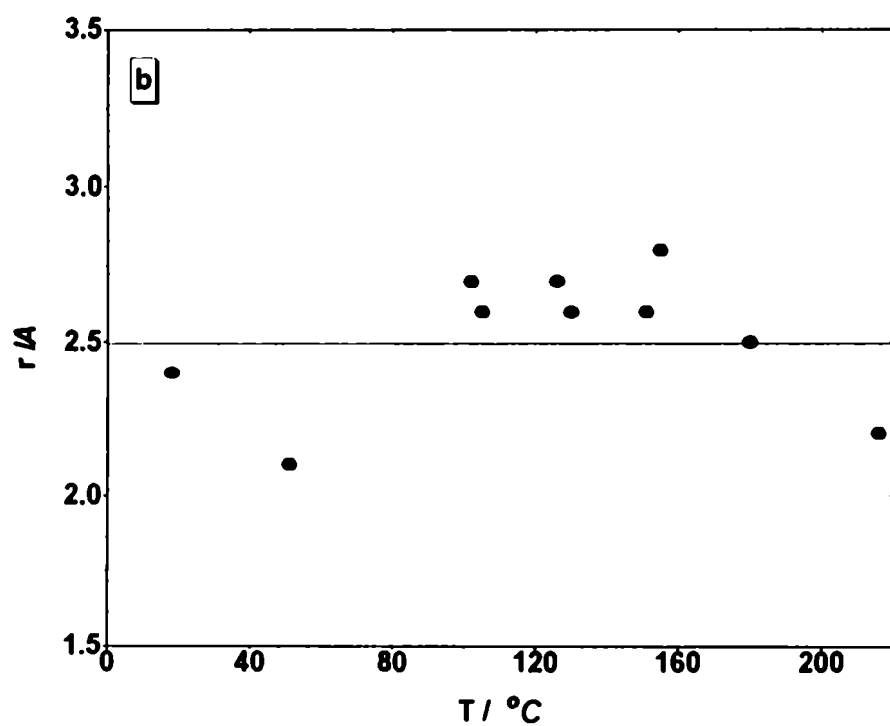
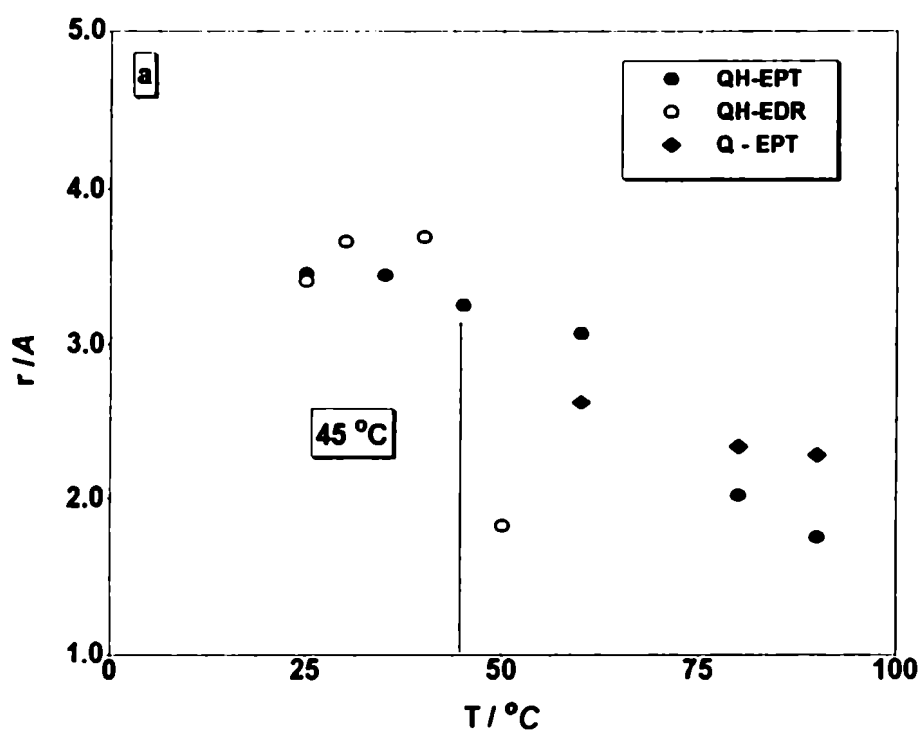


Figura 5.2: Idem Fig. 5.1 para a) QH/Q y b) I^- .

que difunde disminuye con el aumento de temperatura, indicando una dependencia más compleja que una simple disminución de la viscosidad del solvente.

5.2.1 Efecto de la especiación sobre la difusión de iones

La importancia de la especiación en los coeficientes de difusión, queda de relieve cuando se analizan los valores reportados en bibliografía para la especie Fe^{3+} en soluciones acuosas conteniendo sulfato como electrolito soporte, los cuales están distribuidos en el intervalo $3.0 \cdot 10^{-6}$ a $5.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, dependiendo de la concentración de sulfato [65].

Cuando se analiza la especiación en solución que presenta el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, se encuentra que mayoritariamente ambas especies se encuentran formando complejos con el anión SO_4^{2-} del electrolito soporte (ver Apéndice B.5). A bajos valores de pH, el Fe^{2+} está presente como $[\text{FeSO}_4](\text{aq})$ o $[\text{FeHSO}_4^+](\text{aq})$, mientras que el Fe^{3+} puede formar $[\text{FeSO}_4^+](\text{aq})$, $[\text{FeHISO}_4^{2+}](\text{aq})$ y $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-](\text{aq})$.

El análisis de la especiación indica que mientras que el Fe^{2+} mayoritariamente se encuentra formando parte de un complejo sin carga, los complejos de Fe^{3+} con SO_4^{2-} son especies cargadas y por lo tanto más solvatadas, lo que justifica los mayores radios efectivos obtenidos para Fe^{3+} respecto de Fe^{2+} a pH 0.5 y 1.5. Esto justifica además las diferencias observadas en los coeficientes de difusión (ver Tablas 4.3 y 4.4).

Si bien no se dispone de constantes de equilibrio a las temperaturas estudiadas que permitan estimar como se desplazan dichos equilibrios, la teoría de asociación iónica [66] indica que la formación de pares y tripletes aumenta con la temperatura, por lo tanto la carga del ion en solución se ve reducida y por ende la solvatación.

De esta manera, la disminución de los radios efectivos de $\text{Fe}(\text{II})$ al aumentar la temperatura es consecuencia del aumento relativo de la población de $\text{FeSO}_4(\text{aq})$ respecto a $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, que lleva a una reducción de la carga iónica y en consecuencia de

la hidratación. Un argumento similar se aplica a los complejos de Fe(III) con ion sulfato. Dado que a temperatura ambiente el coeficiente de difusión de $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^{-}(\text{aq})$ es mayor que el del ion $[\text{FeSO}_4]^{+}(\text{aq})$, el aumento en la población relativa del triplete sobre el par iónico al aumentar la temperatura daría cuenta del cambio en el radio efectivo de las especies de Fe(III)

Los trabajos de Gil *et al* [65], quienes estudiaron la incidencia de la especiación sobre la difusividad del ion Fe^{3+} a 25°C , confirman la validez de estas suposiciones. Estos autores encontraron que los complejos Fe(III)-sulfato presentan menor coeficiente de difusión que el $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Esto se corresponde con lo observado en este trabajo para complejos Fe(II)-sulfato a temperaturas más elevadas, como surge al comparar los coeficientes de difusión de Fe^{2+} obtenidos en medio HClO_4 respecto de los obtenidos en medio Na_2SO_4 - H_2SO_4 (ver Tablas 4.3, 4.4 y 4.5).

Los estudios de la reducción de Cu(II) sobre platino en soluciones de Na_2SO_4 entre 22° y 245°C realizados por McDonald *et al* [12] aportan más evidencias del efecto de la formación de pares iónicos sobre la difusión. Estos autores encontraron que el coeficiente de difusión del Cu(II) aumenta con la temperatura en una proporción mayor que la indicada por la Ec. 5.1 (ver Fig. 5.3) y atribuyen dicho comportamiento a una disminución de la solvatación del Cu^{2+} a altas temperaturas que se traduce en una disminución del radio efectivo del ion.

En principio, no existe un soporte teórico simple para explicar esta *desolvatación* del Cu^{2+} al aumentar la temperatura. Los modelos de solvatación de iones en agua a alta temperatura [67, 68] indican que, por el contrario, a medida que aumenta la temperatura la electrostricción del agua sobre los iones es más intensa por la disminución de la constante dieléctrica y el aumento en la compresibilidad del agua. Así, es de esperar un aumento en el tamaño del ion hidratado con la temperatura.

Sin embargo, si el ion puede formar pares iónicos con otros iones de distinta carga en solución, como es el caso del Cu^{2+} en soluciones de Na_2SO_4 , la reducción de la carga iónica debe estar acompañada de una gran reducción de la hidratación de los iones que forman el par. De esta manera, el radio efectivo de la especie iónica que

difunde aumentará o disminuirá con la asociación iónica dependiendo del cambio de volumen que acompañe a la formación del par iónico. Para la asociación de iones divalentes con SO_4^{2-} , el cambio de volumen es positivo [69], indicando que hay una expulsión del agua de hidratación alrededor de los iones que forman el par.

La discusión anterior permite concluir que es posible explicar los resultados de difusión del Cu^{2+} a alta temperatura suponiendo que la asociación iónica para formar $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ aumenta al aumentar la temperatura y que el radio efectivo del Cu^{2+} libre es mayor que el del par iónico $\text{CuSO}_4(\text{aq})$. La constante de formación de este par iónico a 25°C es 207 [70], muy similar a la reportada para la formación de FeSO_4 (ver Tabla 6), y hay evidencias experimentales [71] de que crece hasta cerca de 4000 a 150°C. Debemos esperar un aumento similar con la temperatura para la asociación iónica en el caso del Fe^{2+} , por lo que el comportamiento de la difusión de ambos iones en soluciones con sulfato sería equivalente.

En el caso de asociación iónica en electrolitos 1:1 el comportamiento puede ser distinto al observado para la asociación de iones divalentes como Fe^{2+} y Cu^{2+} con iones SO_4^{2-} . Como ejemplo se puede citar el caso del $\text{NaCl}(\text{aq})$, para el cual Lindsay [72] calculó el coeficiente de difusión en función de la temperatura a partir de los datos de conductividad molar a dilución infinita [73] utilizando la relación de Nernst-Einstein

$$D^\infty = \frac{RT}{F^2 |z|} \lambda^\infty \quad (5.2)$$

Con las propiedades en exceso del $\text{NaCl}(\text{aq})$ [74] Lindsay pudo estimar el efecto de la concentración sobre el coeficiente de difusión. Cabe acotar que Lindsay supone disociación completa del NaCl en todo el ámbito de temperaturas, pero el efecto de aumento de la asociación iónica al aumentar la temperatura se refleja en los valores de coeficientes osmóticos o de actividad del $\text{NaCl}(\text{aq})$ que se utilizaron en el cálculo.

La Fig. 5.3 muestra el coeficiente de difusión de $\text{NaCl}(\text{aq})$ en función de la temperatura entre 25° y 300°C para un solución 0.2 mol/kg. Se observa una desviación

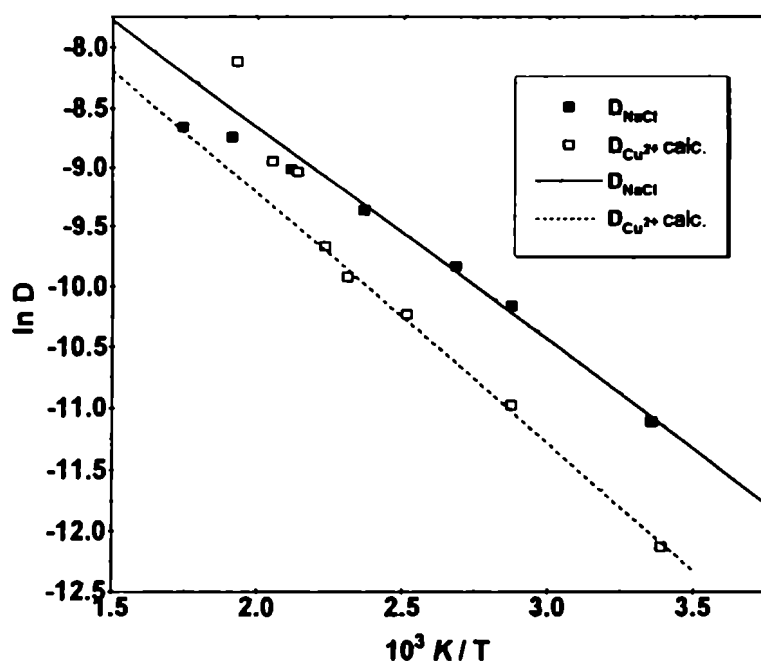


Figura 5.3: Coeficientes de difusión de NaCl(aq) y Cu^{2+} (aq) en función de la temperatura.

negativa al comportamiento dado por la ecuación de Stokes-Einstein debido a un aumento del tamaño efectivo de las especies que difunden por efecto de la formación de pares iónicos. Es decir que para estos iones menos solvatados el aumento de tamaño producido por la asociación iónica supera al descenso de tamaño por la eliminación de agua de solvatación.

Para los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (ver Fig. 5.1b), la disminución del radio efectivo es menos pronunciada debido a que el ámbito de temperatura estudiado es más restringido, sin embargo la tendencia observada es equivalente a la del sistema anterior. Los coeficientes de difusión de ferrocianuro y ferricianuro también indican que la complejación con cationes conduciría a iones con mayor carga en el ferrocianuro (ver Tabla 4.2)

El comportamiento anómalo observado en la especie hidroquinona, ver Fig. 5.2a,

no puede ser explicado en los mismos términos que los sistemas anteriores. En este caso, a temperaturas menores de 45°C, el tamaño efectivo de la especie que difunde es aproximadamente constante dentro del error experimental, como es de esperar para una especie neutra y pobremente solvatada. El valor de r es aproximadamente igual a 3.5 Å, próximo al valor encontrado por Liu *et al* [13] (3.3 Å) en el intervalo 20°-350°C en soluciones sin quinona.

Por encima de 45°C, nuestros valores de coeficientes de difusión de hidroquinona muestran marcadas diferencias con la relación de Stokes-Einstein, los valores experimentales son mucho mayores que los predichos. Estos resultados podrían sugerir que otra especie está contribuyendo al proceso de transporte o bien que como consecuencia del aumento de temperatura otros procesos de transferencia de carga tengan lugar.

Los radios efectivos calculados para el ion I^- , presentan poca dependencia con la temperatura y son próximos a 2.5 Å, como se observa en la Fig 5.2b, indicando una pobre solvatación del ion en solución, dado que el radio cristalográfico del ion I^- es igual a 2.16 Å [75]. Como es de esperar, este sistema muestra un mejor acuerdo con la Ec. 5.1 en todo el ámbito de temperaturas.

5.2.2 Determinación de los parámetros de activación para la difusión.

Los parámetros de activación para la difusión fueron evaluados a través de la ecuación

$$D = D^0 \exp(-E_D/RT) \quad (5.3)$$

donde D^0 es el factor pre-exponencial de Arrhenius y E_D la energía de activación

para la difusión.

Es posible relacionar E_D con propiedades del solvente en que difunde la especie a través de la Ec. 5.2 que vincula la difusión con la movilidad iónica. Existe una correlación [76, 77] entre la dependencia con la temperatura de las movilidades iónicas a dilución infinita en solución acuosa y la dependencia con la temperatura de la viscosidad del solvente para el caso de iones simples. Samoilov [76] encontró que la energía de activación para la conductividad iónica puede escribirse como $E_\lambda = E_\eta + \Delta E$, donde E_η es la energía de activación para la viscosidad del agua pura y ΔE representa la diferencia entre la energía requerida para el salto sobre la barrera de activación de un ion y una molécula de agua en agua.

Los valores de ΔE son pequeños comparados con E_η , y su signo distingue iones formadores de estructura ($\Delta E \geq 0$), de iones rompedores de estructura ($\Delta E \leq 0$). Un análisis similar fue realizado por Smolyakov and Veselova [78] a partir de datos de conductividad iónica a alta temperatura. La relación entre D y λ viene dada por la ecuación de Nernst-Einstein (Ec. 5.2), que incluye explícitamente la temperatura de modo que se obtiene la siguiente expresión para la dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión

$$D = D^0 \exp \left(\frac{-(E_\eta + \Delta E)}{RT} \right) \quad (5.4)$$

donde $D^0 = RT\lambda_0/F^2 |z|$ (siendo λ_0 el factor pre-exponencial para la conductividad), es equivalente al factor pre-exponencial de Arrhenius definido por la Ec. 5.3, bajo la suposición que $E_D = E_\lambda$.

Dado que este factor pre-exponencial es dependiente de la temperatura, es evidente que la linealidad observada en los gráficos de Arrhenius para la difusión puede considerarse fortuita. Una explicación factible para esta observación experimental es que la energía de activación para la viscosidad del agua no es constante con la temperatura, sino que disminuye a medida que aumenta la temperatura. Esto puede corroborarse con los datos de viscosidad del agua pura que se obtienen con las

Tabla 5.3: Parámetros de activación para la difusión

Sistema	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$D^{\circ} \cdot 10^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$E_D / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	25-45	24 ± 4	20.5 ± 1.5
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	25-45	43 ± 3	21.4 ± 0.6
$\text{Fe}^{3+}(\text{pH } 1.5)$	33-120	49.0 ± 0.2	17.2 ± 0.6
$\text{Fe}^{2+}(\text{pH } 1.5)$	33-120	72.0 ± 0.3	17.9 ± 0.6
QH	25-45	5 ± 1	16 ± 2
QH	25-45	2.7 ± 0.4	15 ± 2
I^-	18-216	5.7 ± 0.4	15.6 ± 1.5

ecuaciones del Apéndice A.2.

En las Figs 5.4 y 5.5 se han representado los coeficientes de difusión en función de la temperatura en gráficos de Arrhenius ($\ln D$ vs T^{-1}). Como se puede observar para Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e I^- , los gráficos de Arrhenius son lineales en los ámbitos de temperatura en los cuales se ha estudiado cada sistema. La especie HQ constituye una excepción debido a que los coeficientes de difusión no pueden ser descriptos por una única energía de activación y factor pre-exponencial.

La Tabla 5.3 resume los valores de E_D y D° obtenidos para los distintos sistemas.

La energía de activación obtenida para el ión $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, muestra un excelente acuerdo con el reportado por Wrighton *et al* [79] de $20.0 \pm 0.5 \text{ kJ/mol}$, para el mismo intervalo de temperatura, mientras que el valor obtenido por Conway *et al* [4] en el intervalo $25^{\circ}\text{-}90^{\circ}\text{C}$, es de 15 kJ/mol . Estos últimos autores reportan una energía de activación para la difusión de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ que coincide con el valor reportado en la Tabla 5.3 dentro del error experimental (entre 3-10 %).

Debido a la presencia de dos zonas bien definidas en el caso de la hidroquinona, la energía de activación se obtuvo en la región del gráfico de Arrhenius que corresponde a temperaturas inferiores a 45°C . El valor obtenido se corresponde con el valor reportado por Bard *et al* [13] (15.9 kJ/mol).

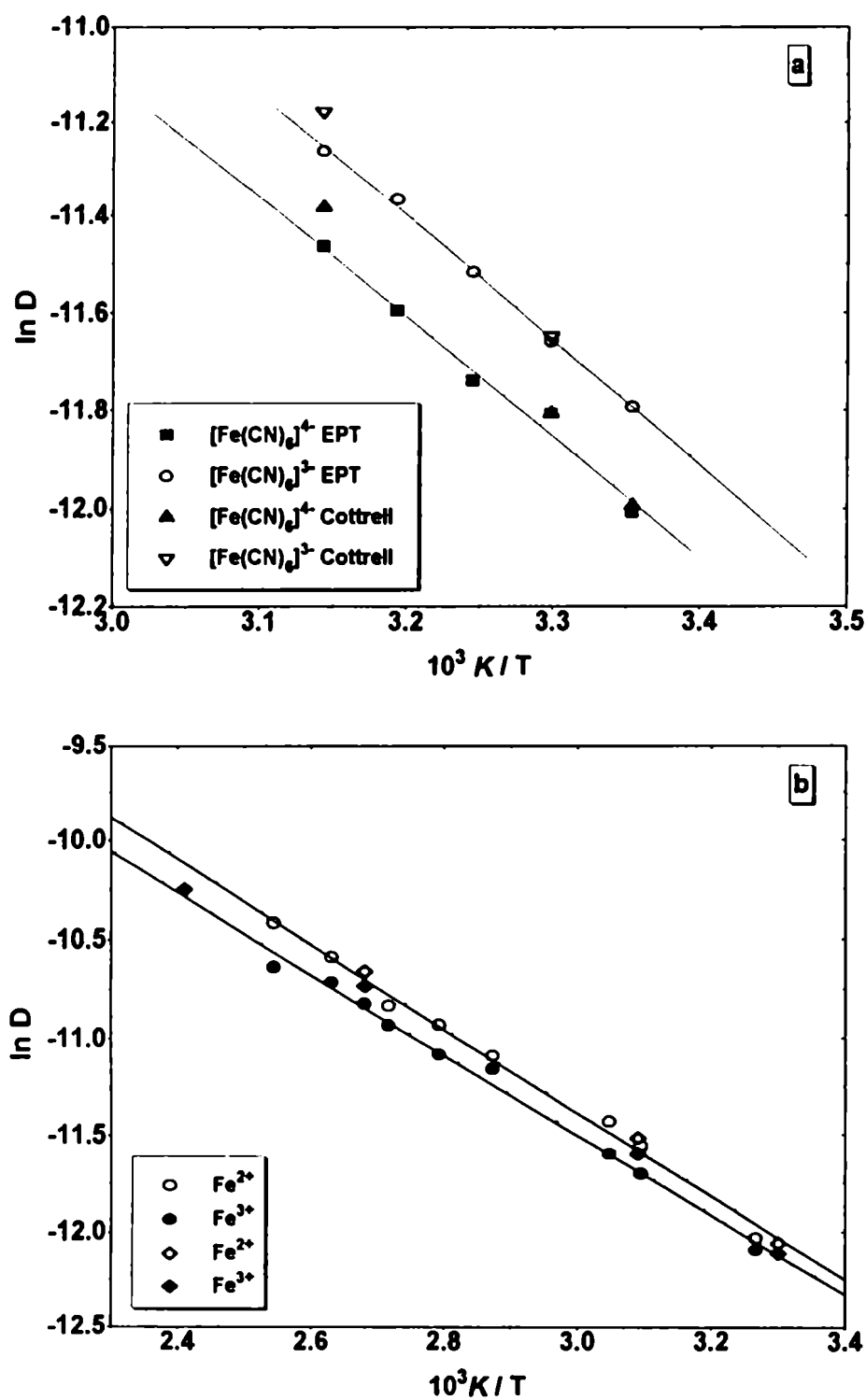


Figura 5.4: a) Gráficos de Arrhenius ($\ln D$ vs T^{-1}) de $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ en KNO_3 0.2M $\text{pH}=10$ b) idem a para $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en Na_2SO_4 0.2M $\text{pH}=1.5$ y 0.5 .

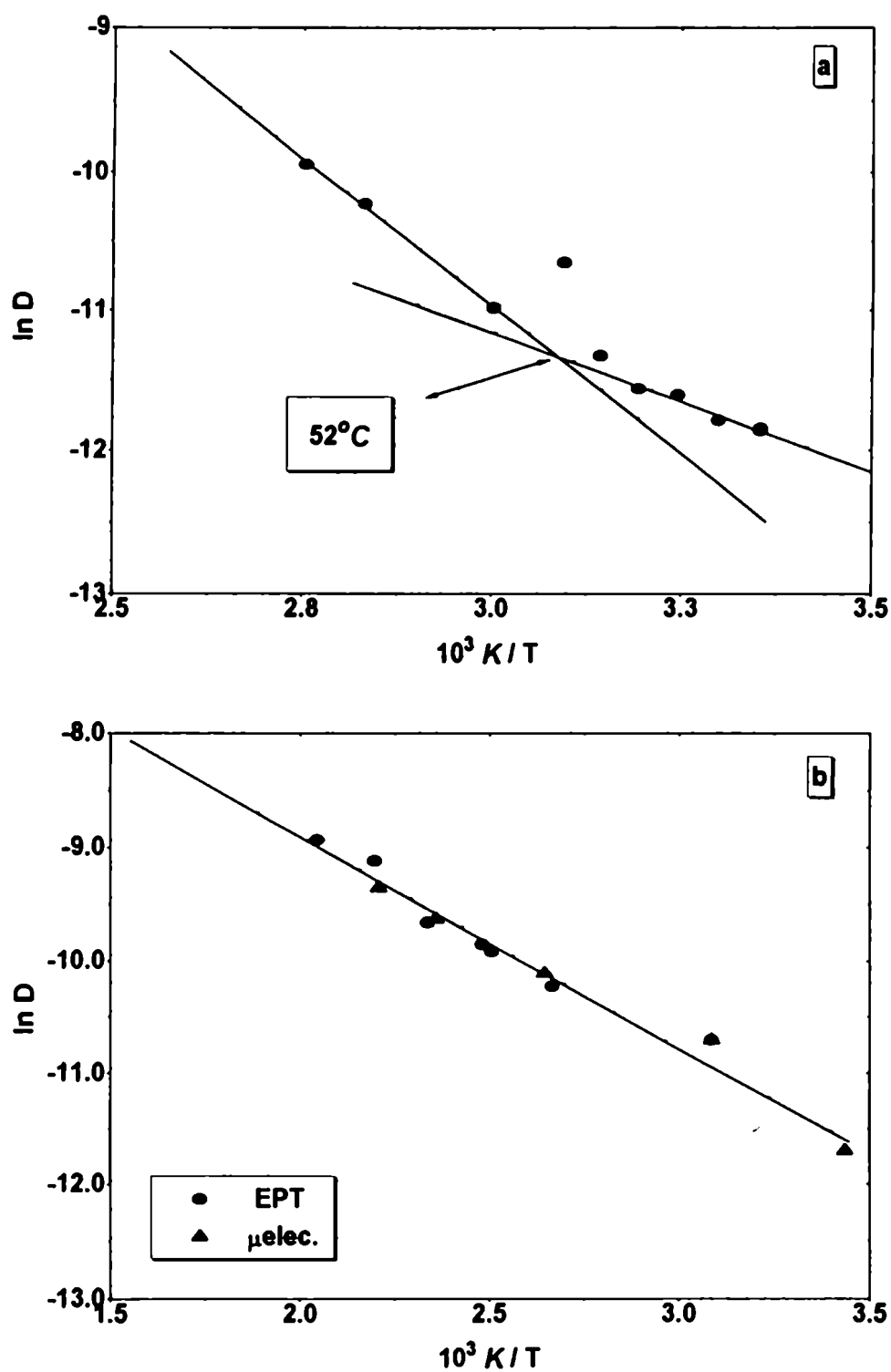


Figura 5.5: Idem Fig.5.4 a) QH en Na_2SO_4 0.2M pH=2.0 b) I^- en NaHSO_4 0.2M .

Tabla 5.4: Entropía de activación para la difusión (^a EDR y EPT ^b EDR).

Sistema	$\Delta S^\# / \text{J.K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{Fe}^{2+}(\text{pH } 1.5)$	-4.9
$\text{Fe}^{3+}(\text{pH } 1.5)$	-8.1
QH ^a	-8.7
QH ^b	-6.9
I^-	-6.8
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	9.9
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	5.1

No hemos encontrado en bibliografía valores de E_D para la difusión de Fe^{2+} e Fe^{3+} en soluciones acuosas.

En la formulación rigurosa de la teoría del complejo activado, la energía de activación en la Ec. 5.3 debe ser reemplazada por la energía libre de Gibbs. Separando las contribuciones entálpica y entrópica, a la energía libre de activación de Gibbs, una expresión alternativa para el factor pre-exponencial es [80]:

$$D^o = \frac{ek_B T \delta^2}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\#}{R}\right) \quad (5.5)$$

donde e es la base del logaritmo natural, h la constante de Planck y δ la distancia de salto promedio de la especie que difunde en el líquido. Debe remarcarse, que el valor de $\Delta S^\#$ es fuertemente dependiente de la elección de la distancia de salto [81]. Para la difusión en líquidos la distancia de salto no está bien determinada y es posible invertir el signo de la entropía de activación con un pequeño cambio en δ , por lo que los valores obtenidos, resumidos en la Tabla 5.4, solo tienen valor comparativo y han sido calculados suponiendo δ igual al diámetro de la molécula de agua (2.78 \AA).

Los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} así como los iones hexacianoferrato(II) y hexacianoferrato(III) están clasificados como iones formadores de estructura, por tener una

entropía estructural de hidratación negativa [75]. Si se compara con la entropía de activación se observa que el hexacianoferrato (II) y (III) tiene valores positivos para este parámetro, lo que podría interpretarse como una confirmación de la tendencia de estos iones a estructurar agua a su alrededor. En el caso del Fe^{2+} y Fe^{3+} la entropía de activación es negativa, pero esto podría relacionarse con el hecho que en el medio con sulfato donde se midieron los coeficientes de difusión predominan los complejos neutros o monovalentes con sulfato, que se comportarían como rompedores de estructura del agua. Por otra parte, la hidroquinona que debiera ser una especie desestabilizante de la estructura del agua, tiene una entropía de activación negativa.

Debemos remarcar, sin embargo, que estos resultados deben considerarse en términos relativos pues la aplicabilidad de la teoría del complejo activado al proceso de difusión, donde el concepto de *salto* sobre una barrera de energía no es tan claro como el concepto de barrera de activación para una reacción química. Los estudios de dinámica molecular para la difusión de iones en agua [82] indican que la difusión ocurre por un reordenamiento continuo del solvente durante el desplazamiento del ion, en lugar de saltos asistidos por el solvente. No se ha observado pasaje a través de cavidades en la simulación de la movilidad en agua de iones simples [83]

5.3 Cinética de transferencia de carga

5.3.1 Determinación de parámetros cinéticos.

El estudio de reacciones de transferencia de carga a alta temperatura ha sido un tema de interés entre otras cosas, debido a la existencia de evidencia experimental que indicaría que las pendientes de Tafel, no siguen el comportamiento predicho por la Ec. 5.6 con α independiente de la temperatura [84].

$$\frac{\partial \ln(i)}{\partial \eta} = \frac{\alpha F}{RT} \quad (5.6)$$

Sin embargo muchos de los trabajos están restringidos a pequeños intervalos de temperatura, lo que introduce incertidumbre en los resultados obtenidos. El desarrollo de la celda con EPT abre importantes posibilidades en este sentido, ya que puede cubrir un amplio ámbito de temperatura.

Si bien una completa descripción de los sistemas estudiados, llevaría a establecer los pasos involucrados en el mecanismo de reacción, la identificación de intermediarios, la determinación de ordenes y la evaluación de las constantes de velocidad, esto iría más allá del alcance de este trabajo, por lo que el análisis cinético está restringido a la determinación de coeficientes aparentes de transferencia, constantes aparentes de velocidad y su dependencia con la temperatura.

5.3.2 Coeficientes aparentes de transferencia de carga.

Se determinaron los coeficientes de transferencia de carga aparentes a distintas temperaturas, para los sistemas: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Q/QH e I^-/I_2 .

En la Tabla 5.5 se resumen los coeficientes de transferencia obtenidos para el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre Pt a 25°C, conjuntamente con valores de bibliografía. Como se puede ver en dicha Tabla, los resultados obtenidos a 25°C se corresponden dentro del error experimental con los reportados por otros autores, a excepción de los informados por Vielstich *et al* y Gil *et al* quienes siguen el tratamiento propuesto por Iwasita.

Las pendientes de Tafel siguen el comportamiento predicho para sistemas con coeficientes de transferencia independientes de la temperatura, los valores son todos próximos a 0.5 y la suma de α_a y α_c próxima a 1 (Tabla 4.9). Esto indicaría que los coeficientes de transferencia no dependen apreciablemente de la especiación en solución, en acuerdo con los resultados de Gil *et al* [65] a temperatura ambiente en sistemas con concentración variable de SO_4^{2-} y a distintos pH.

Tabla 5.5: Coeficientes de transferencia de carga para el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ a distintas concentraciones de Na_2SO_4 y H_2SO_4 a 25°C ^a tratamiento de Iwasita, ^b tratamiento de Randles y ^c electrodo de anillo en un jet turbulento.

Dispositivo	Electrolito soporte	α_c	α_a
EPT ^a	0.2M Na_2SO_4 pH 1.5	0.41	0.40
EPT ^b	0.2M Na_2SO_4 pH 1.5	0.59	0.41
EDR [85]	1M H_2SO_4	0.46	0.53
EDR [85]	0.1M H_2SO_4	0.6	0.39
EDR [85]	4M H_2SO_4	0.44	0.55
EDR [85]	1M H_2SO_4 , 2.8M Na_2SO_4	0.55	0.45
EDR [86]	0.5M H_2SO_4	0.5	—
EDR [86]	0.01M H_2SO_4 , 0.5M K_2SO_4	0.5	—
EA ^c [87]	0.4M K_2SO_4 pH 2	0.37	0.34
EDR [65]	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 1\text{M}$	0.34	0.33

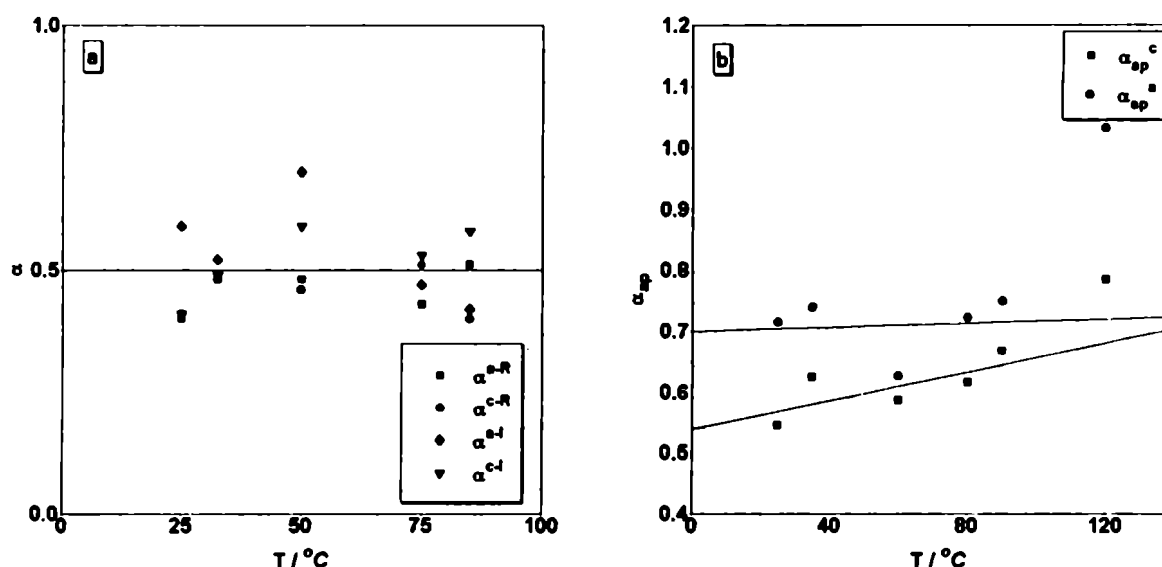


Figura 5.6: α_a y α_c para a) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre Pt en Na_2SO_4 0.2M pH = 1.5 y b) α_{ap}^a y α_{ap}^c Q/QH sobre Pt en Na_2SO_4 0.2M pH=2.

El sistema Q/QH, a diferencia de la cupla anterior, presenta coeficientes de transferencia aparentes mayores que 0.5 y su suma es mayor que 1, lo cual se corresponde con lo esperado para un sistema con un mecanismo que involucra varias etapas. Los valores de α_{ap}^c y α_{ap}^a en función de la temperatura se resumen en la Fig.5.6b, donde puede observarse que los α_{ap}^c presentan una ligera dependencia con la temperatura, a diferencia de los α_{ap}^a que pueden ser considerados constantes en el intervalo 25°-100°C.

El sistema I^-/I_2 es el que ha sido estudiado en un ámbito de temperatura más amplio (18°-215°C). Una observación importante es que las pendientes de Tafel obtenidas experimentalmente son constantes, indicando que α_{ap} varía linealmente con la temperatura. A modo de ejemplo, se han representado en la Fig.5.7, las pendientes de Tafel correspondientes a 52°C y 215°C, donde para una mejor visualización se ha graficado $\ln((I_{l,a}I)/(I_{l,a}-I))$ vs $E-E_{1/2}$, debido a que el potencial de reposo cambia con la temperatura. Como puede observarse ambas pendientes pueden ser consideradas iguales dentro del error experimental (25.3 V^{-1} a 52°C y 24.5 V^{-1} a 215°C), mientras que los valores predichos por la Ec.5.6 con $\alpha = 0.5$ son 17.8 V^{-1} a 52°C

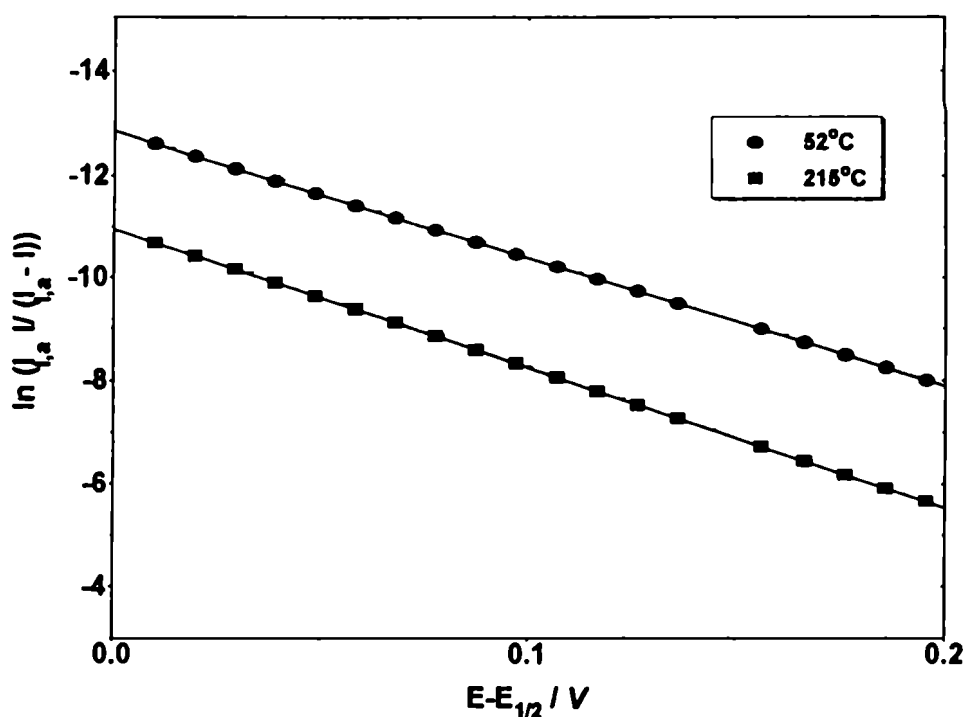


Figura 5.7: Gráficos de Tafel de I^-/I_2 10mM sobre platino en NaHSO_4 0.05M a 52°C y 215°C (j expresada en A).

y 11.9 V^{-1} a 215°C .

En la Fig. 5.8a se han representado las pendientes de Tafel y los α_{ap} para la oxidación de I^- sobre Pt en función de la temperatura. Como puede observarse los datos muestran una buena correlación lineal y α_{ap} puede representarse por:

Orden 1

$$\alpha_{ap}^1 = 0.0030t(^{\circ}\text{C}) + 0.53 \quad (5.7)$$

Orden 2

$$\alpha_{ap}^2 = 0.0025t(^{\circ}\text{C}) + 1.03 \quad (5.8)$$

Este comportamiento ya había sido encontrado por Stout [88] para la reducción del ión azida (N_3^-) y por Parsons y Bockris [89] y Bockris *et al* [90] para la reducción de H^+ sobre Hg en soluciones metanólicas. Yeager *et al* [91] describieron

el comportamiento del coeficiente de transferencia de carga aparente (α_{ap}) para la reducción de O_2 sobre Pt en H_2SO_4 concentrado entre 25°-250°C con pendientes de Tafel catódicas independientes de la temperatura.

$$\alpha_{ap} = a' + b't(^{\circ}C) \quad (5.9)$$

con valores de $a' \approx 0.41$ y $b' \approx 0.0012/^{\circ}C$ y relacionaron este comportamiento anómalo a la entropía de activación. Stout y Agar [92] racionalizaron este comportamiento diciendo que la entropía de especies participantes en la reacción juega un rol importante en las pendientes de Tafel. El coeficiente de velocidad aparente puede escribirse como [93]:

$$k_{ap} = \kappa(k_B T/h) \exp\left(\frac{-\Delta G^{\#}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\alpha_{ap} n F E}{RT}\right) \quad (5.10)$$

donde κ es el coeficiente de transmisión y $\Delta G^{\#}$ la entalpía libre de activación de Gibbs.

Como $\Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T \Delta S^{\#}$, resulta:

$$k_{ap} = \kappa(k_B T/h) \exp\left(\frac{\Delta S^{\#}}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^{\#}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\alpha_{ap} n F E}{RT}\right) \quad (5.11)$$

Si $\alpha_{ap} = a' + b' T$, el último exponencial en la Ec. 5.11 resulta:

$$\exp\left(\frac{a' n F E}{RT}\right) \exp\left(\frac{b' n F E}{R}\right) \quad (5.12)$$

y puede verse claramente que el $\exp(b' n F E/R)$ es un factor entrópico en la Ec. 5.11.

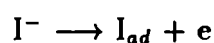
Conway [84] estudió en detalle el efecto anómalo de la independencia de las pendientes de Tafel con la temperatura (en particular la oxidación de Br^- a partir de (n-propil) $_4NBr$ sobre carbono pirolítico en acetonitrilo), que muestra el mismo

comportamiento encontrado en esta tesis para la reacción homóloga de oxidación anódica de I^- sobre Pt. La Fig. 5.8b muestra comparativamente los resultados de Conway [84], en un intervalo de temperatura menor al del presente trabajo, (18°-215°C).

En general hay coincidencia en la bibliografía que para reacciones simples de transferencia de carga en complejos inorgánicos y en moléculas orgánicas con electrones altamente deslocalizados, el comportamiento de Tafel es normal y α_{ap} resulta independiente de la temperatura [18, 16]. Para reacciones catalíticas que involucren varios pasos, en particular aquellos en que participen especies adsorbidas y transferencia de átomos presentan un comportamiento anómalo, con α_{ap} linealmente dependiente de la temperatura, tales reacciones corresponden a la evolución de hidrógeno, oxígeno y halógeno.

En esta tesis se ha encontrado que para reacciones simples como Fe^{2+}/Fe^{3+} en H_2SO_4 los coeficientes de transferencia son independientes de la temperatura, mientras que en reacciones más complejas como Q/QH e I^-/I_2 se evidenció un comportamiento anómalo. En este trabajo no se han realizado correcciones de doble capa por carecer de datos en el intervalo de temperatura estudiado y por esto el tema ha quedado fuera del alcance de esta tesis.

El valor que adopta el coeficiente de transferencia aparente para una reacción de primer orden en yoduro a 25°C, es igual a 0.60, en excelente acuerdo con el obtenido a través de medidas de impedancia por Brodd *et al* [94], quien propone al igual que Vetter [60], que bajo la suposición de bajos cubrimientos superficiales (θ), el paso determinante de la velocidad de reacción es:



Muchos de los mecanismos propuestos a temperatura ambiente [61, 60], suponen bajos cubrimientos superficiales, lo que conduce a pendientes de Tafel independientes de dicho parámetro.

Janssen *et al* [62] encontraron, a través de medidas de impedancia y traba-

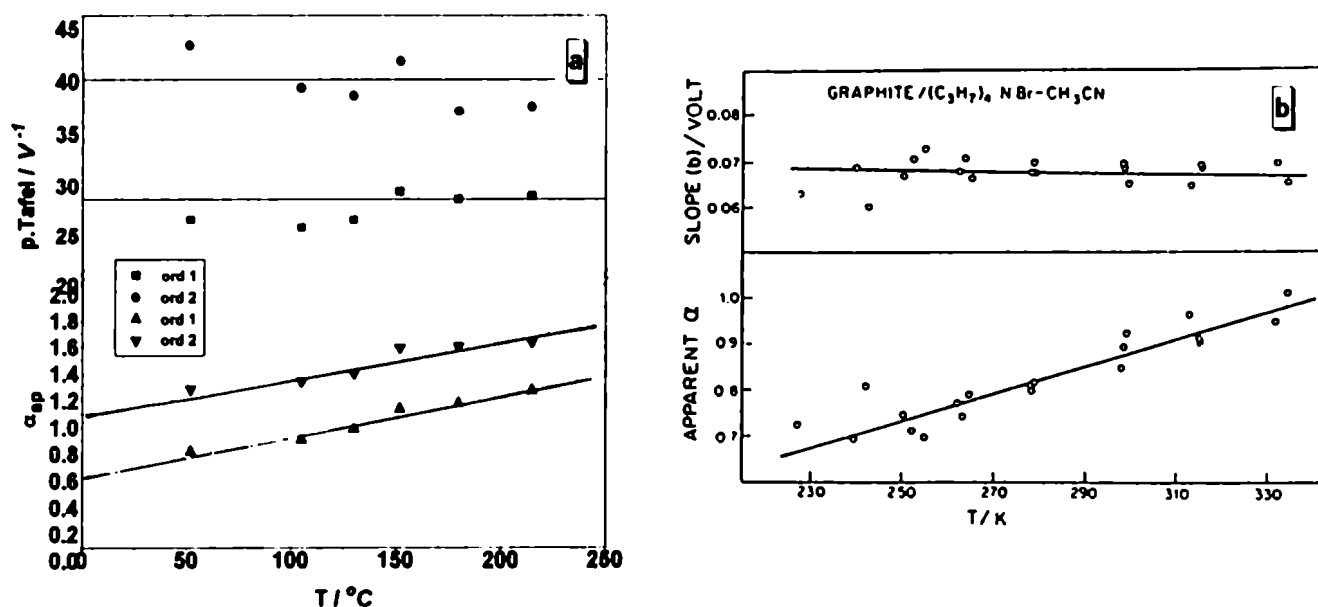


Figura 5.8: α_{ap} y pendientes de Tafel vs T a) oxidación de I^- 10mM sobre Pt en $NaHSO_4$ 0.2M b) oxidación de $(n-Pr)_4NBr$ sobre grafito pirolítico.

jando a potenciales cercanos al potencial de equilibrio, que tanto los ordenes de reacción, como así también las pendientes de Tafel son función del cubrimiento superficial, lo que les permite concluir que la reacción procede por un mecanismo de tipo Volmer-Heyrovsky, con altos valores de cubrimiento ($\theta = 0.46$) y un coeficiente de transferencia igual a 0.5.

Evidentemente la suposición de bajos cubrimientos superficiales podría ser una aproximación muy cruda y la constancia en el valor de las pendientes de Tafel podría deberse a la aproximación adoptada. Es de esperar que si el tipo de dependencia observada por Janssen *et al*, pudiera extenderse a nuestras condiciones experimentales, la constancia de la pendiente de Tafel con la temperatura podría deberse a un efecto de compensación por la disminución del cubrimiento con la temperatura. Este comportamiento ha sido observado por Posadas y Molina [95] en el sistema Cl^-/Cl_2 sobre Pt.

Tabla 5.6: $k_o \cdot 10^3 \text{ cm.s}^{-1}$ de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre Pt a 25°C.

Dispositivo	Electrolito soporte	k_o
EPT	0.2M Na_2SO_4 pH 1.5	3.0
EA [87]	0.4M K_2SO_4 pH 2	11.0
EDR [85]	1M H_2SO_4	4.3
EDR [85]	0.1M H_2SO_4	4.3
EDR [85]	4M H_2SO_4	3.1
EDR [85]	1M H_2SO_4 , 2.8M Na_2SO_4	1.4
EDR [86]	0.5M H_2SO_4	7.0
EDR [86]	0.01M H_2SO_4 , 0.5M K_2SO_4	5.0

5.3.3 Constantes de transferencia de carga y determinación de los parámetros de activación.

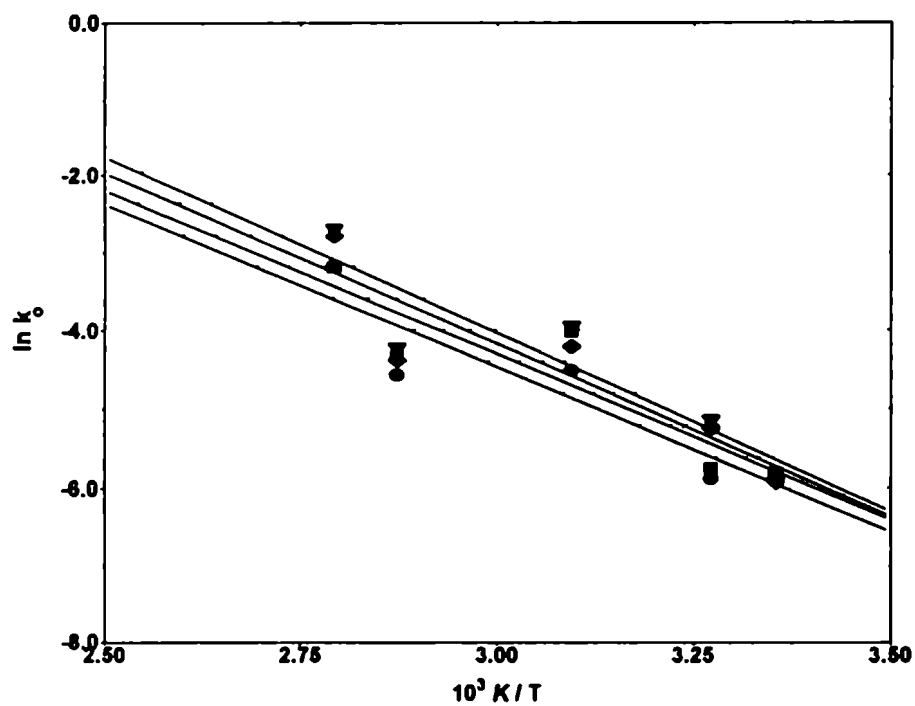
Como puede observarse en la Tabla 5.6 el valor obtenido para la constante de velocidad de transferencia de carga a 25°C, para el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, está dentro del intervalo reportado por otros autores en diversos medios.

La energía de activación aparente (E_a) obtenida a partir de la pendiente de un gráfico de Arrhenius ($\ln(k_o)$ vs T^{-1}) para $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre Pt en nuestras condiciones experimentales (electrodo de referencia isotérmico con el electrodo de trabajo y sin corrección por doble capa), es igual a $36.0 \pm 2.5 \text{ kJ/mol}$ (Fig. 5.9). En la Tabla 5.7 se resumen los valores reportados en bibliografía para este sistema, conjuntamente con el intervalo de temperatura en el que han sido determinadas.

Cuando se analiza la dependencia de las constantes aparentes de velocidad obtenidas para el sistema Q/QH, el gráfico de Arrhenius presenta un importante cambio de pendiente por encima de 45°C, equivalente al observado cuando se analizaron los coeficientes de difusión (ver Fig. 5.10). Para temperaturas inferiores a 45°C la energía de activación es igual a 41 kJ/mol.

Tabla 5.7: Energías de activación (kJ.mol^{-1}) de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre Pt

$\Delta T / ^\circ\text{C}$	$E_a / \text{kJ.mol}^{-1}$	medio	Ref.
25 -40	21.3	H_2SO_4 1M	[96]
25-33	20.9	H_2SO_4 1M	[97]
—	37.6	HClO_4	[98]
25-275	56.8 (sobre Au)	HClO_4	[14]

Figura 5.9: Gráfico de Arrhenius para la constante de velocidad de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sobre platino en Na_2SO_4 0.2M a pH 1.5

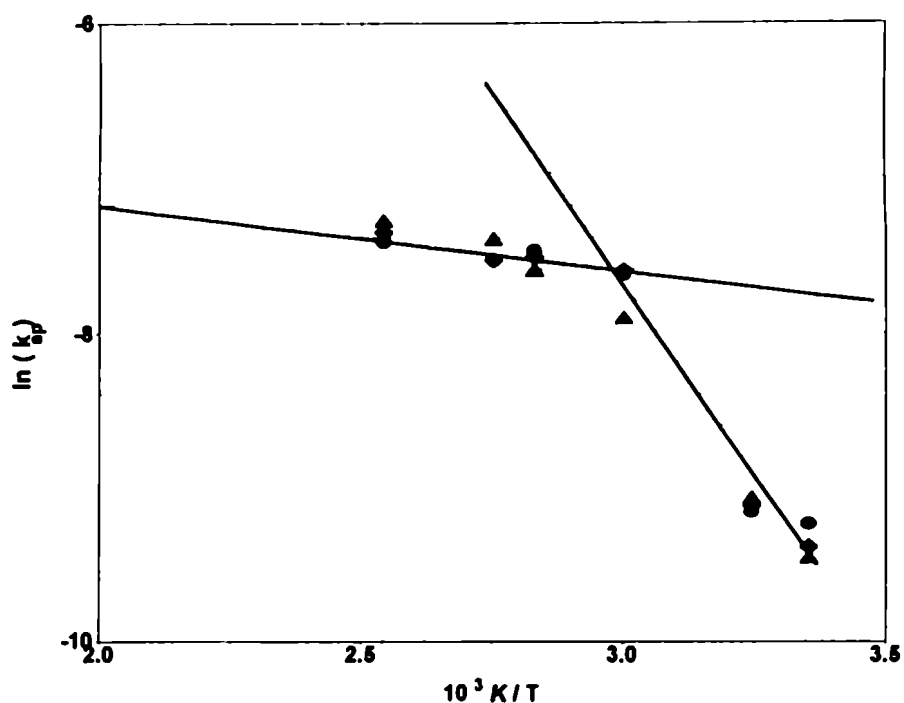


Figura 5.10: Gráfico de Arrhenius para la constante de velocidad de Q/QH sobre platino en Na_2SO_4 0.2M a pH 2.0

Cabe mencionar que esto no fue observado por Bard [13] trabajando solo con hidroquinona.

Con respecto al sistema I_2/I^- , las curvas de corriente-potencial se desplazan, como ya se mencionó, a valores de potencial negativos cuando aumenta la velocidad transferencia de masa (k_m), lo cual implica una complicación cinética en el mecanismo. Otras evidencias de cinética compleja son:

- a) el hecho que deja de cumplirse la relación lineal de Levich a altos valores de k_m (ver Fig. 4.20), los cuales resultaron mayores con el incremento de temperatura;
- b) que el número de electrones intercambiados por molécula disminuya para valores grandes de k_m (ver Fig. 4.28).

Debe tenerse en cuenta que la adsorción de yoduro va acompañada por descarga inmediata del ion I^- a I^\cdot [99] que puede participar de reacciones químicas acopladas. En procesos cinéticos bifurcados donde un intermediario puede difundir fuera

del electrodo resultando en una pérdida de electrones [100], los electrodos hidrodinámicos, como el EPT, son una herramienta muy valiosa.

Capítulo 6

Conclusiones



- En este trabajo se logró diseñar, construir y operar una celda electroquímica con electrodo de pared-tubo capaz de trabajar en condiciones hidrotérmicas hasta una temperatura de 215°C y presiones de hasta 40 bar.
- La celda, junto con todo el sistema periférico de inyección y control de temperatura y presión, es de fácil operación y permite contar por primera vez con un dispositivo que permite realizar medidas electroquímicas en hidrodinámicas controladas, reproducibles y que pueden ser descriptas cuantitativamente en condiciones de alta temperatura y presión.
- La celda electroquímica con microelectrodo tiene la ventaja de poder alcanzar fácilmente altos valores de coeficiente de transferencia de masa.
- Se verificó experimentalmente que los parámetros hidrodinámicos de celda, son constantes en el intervalo de temperatura estudiado (18°C-215°C).
- Se determinaron coeficientes de difusión para:
 Fe^{2+} y Fe^{3+} en Na_2SO_4 0.2M a pH 1.5 y 0.5
 $\text{Fe}(\text{CN})_4^{3-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_4^{4-}$ en KNO_3 0.2M pH 10

quinona e hidroquinona en Na_2SO_4 0.2M a pH 2.0

I^- en NaHSO_4 0.2M

Para algunas especies, tales como I^- , $\text{Fe}(\text{CN})_4^{3-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_4^{4-}$, se comprobó que los coeficientes de difusión concuerdan con los obtenidos por otros autores. Para Fe^{2+} y Fe^{3+} son los primeros valores reportados a temperaturas superiores a 25°C .

- Se analizaron los coeficientes de difusión utilizando la ecuación de Stokes-Einstein y se demostró la importancia del efecto de la asociación iónica (especiación) sobre la dependencia con la temperatura de dichos coeficientes.
- Se establecieron diferencias entre el comportamiento de las distintas especies, en función de su carga y se analizaron especies estudiadas por otros autores (Cu^{2+}). Se concluyó que es el cambio de especiación al aumentar la temperatura y no la pérdida de agua de hidratación, la responsable de las desviaciones al comportamiento predicho por Stokes-Einstein (variación del radio efectivo).
- Se determinaron energías de activación para la difusión, que en la mayoría de los casos concuerdan con los de otros autores en un intervalo menor de temperatura, pero se destaca el hecho de que la difusión como un proceso activado tiene características no bien definidas.
- La celda con EPT resultó una herramienta muy valiosa para el estudio de procesos de transferencia de carga, fundamentalmente en sistemas complejos como I^-/I_2 , donde solo a altos coeficientes de transferencia de masa, se evidenciaron procesos cinéticos bifurcados (disminución del número de electrones intercambiados por molécula).
- En esta Tesis se obtuvieron coeficientes de transferencia de carga aparentes independientes de la temperatura, para reacciones simples como $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en Na_2SO_4 0.2M pH 1.5, mientras que para los sistemas Q/QH e I^-/I_2 se

evidenció un comportamiento anómalo, como el observado por otros autores para sistemas complejos.

Perspectivas futuras.

- Los límites de temperatura y presión puede ampliarse en el futuro con modificaciones simples. El valor máximo de presión realmente alcanzado en la celda fue cercano a 120 bar y está determinado por la hermeticidad de los sellos utilizados. El límite en temperatura está determinado por los sellos de teflón utilizados para los electrodos de referencia (ER) y contraelectrodo.
- Es factible reemplazar el tipo de electrodo de referencia interno, por uno externo ubicado en la región a temperatura ambiente y conectado a la celda a través de unión líquida con gradiente de temperatura, evitando los inconvenientes encontrados en este trabajo con este tipo de electrodo de referencia. En dicho caso, sería posible determinar energías y entropías de activación para la transferencia de carga a potencial del electrodo de trabajo constante, conjuntamente con el estudio de la dependencia de los coeficientes de transferencia con la temperatura.
- Sería de gran interés básico estudiar el comportamiento de los coeficientes de difusión en sistemas con especiación simple. La cupla I_2/I^- debido a la formación de I_3^- es un sistema adecuado, pero la especiación se complica a altas temperaturas. Poder encapsular alambres de metales electroactivos abriría nuevas posibilidades de encontrar cuplas redox simples, para estudios a alta temperatura.

Apéndice

A. Propiedades del agua en condiciones de alta temperatura y presión

En este trabajo se han empleado soluciones acuosas a temperaturas entre 25 y 230°C y presiones entre 0.1 MPa (1bar) y 4 MPa (40 bar). Las propiedades del agua que se requieren en los cálculos son su densidad y viscosidad dinámica.

A.1 Densidad del agua

La Asociación Internacional para las Propiedades del Vapor (IAPS) produjo en 1982 la "Formulación Provisional para las Propiedades Termodinámicas del Agua", publicada bajo el nombre de NBS/NRC Steam Tables[101]. Se trata de una formulación general de la función de Helmholtz adimensional, a partir de la cual pueden obtenerse el resto de las propiedades termodinámicas, en particular el volumen reducido, $V^* = V/V_1$, en términos de la temperatura reducida, $T^* = T/T_1$, y la presión reducida, $P^* = P/P_1$, donde $T_1 = 647.25$ K, $P_1 = 22.115 \cdot 10^7$ Nm⁻² y $V_1 = 0.0031470$ m³kg⁻¹. Estos parámetros son cercanos pero no coincidentes con los parámetros críticos del agua.

Las densidades utilizadas en este trabajo se obtuvieron con el programa de cálculo desarrollado por IAPS, que cubre el rango de temperatura 273-1273 K y presiones hasta 1500 MPa. En el rango utilizado en este trabajo la precisión de esta formulación es mejor 10 ppm.

Recientemente la Formulación de la IAPS ha sido mejorada por Hill[53], pero esta modificación no introduce diferencias en las densidades calculadas en nuestro ámbito de trabajo.

A.2 Viscosidad dinámica del agua

Para el cálculo de la viscosidad dinámica, η , del agua en función de la temperatura y presión se ha utilizado la ecuación desarrollada por Watson *et al*[54]. Dicha

ecuación se expresa en la forma

$$\ln \eta(\rho, T) = \ln \eta_o(T) + \rho^* \sum_i \sum_j a_{ij} (T^{*-1} - 1)^i (\rho^* - 1)^j$$

donde T^* es la temperatura reducida ($T^* = T/647.27$ K) y ρ^* es la densidad reducida ($\rho^* = \rho/317.763$ kg.m⁻³) y los parámetros a_{ij} se resumen en la Tabla 1. η_o es la viscosidad del agua en el límite de baja densidad, dada por

$$\eta_o(T) = T^{*1/2} \left(0.0181583 + \frac{0.0177624}{T^*} + \frac{0.0105287}{T^{*2}} - \frac{0.0036744}{T^{*3}} \right)^{-1}$$

en unidades de 10⁻⁶ Pa.s.

Tabla 1: Parámetros a_{ij} de la ecuación de viscosidad del agua

i	j	a_{ij}	i	j	a_{ij}
0	0	0.5132047	0	1	0.2151778
1	0	0.3205656	1	1	0.7317883
4	0	-0.7782567	2	1	1.2410440
5	0	0.1885447	3	1	1.4667830
0	2	-0.2818107	0	3	0.1778064
1	2	-1.0707860	1	3	0.4605040
2	2	-1.2631840	2	3	0.2340379
			3	3	-0.4924179
0	4	-0.0417661	1	5	-0.0157839
3	4	0.1600435	3	6	-0.0036295

B. Información termodinámica y cinética sobre los sistemas redox estudiados

B.1 Sistema I⁻/I₂

B.1.1 Solubilidad de I_2 en agua

La solubilidad de iodo en agua hasta 480 K informada en literatura[102] se resume en la Tabla 2. Los valores han sido corregidos por la hidrólisis del iodo y la formación del ion I_3^- .

La energía libre de Gibbs del equilibrio:



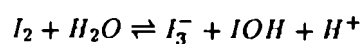
calculada a partir de estos datos de solubilidad presentan una discontinuidad a 112.3°C, la temperatura a la cual se separan dos fases líquidas. En el cálculo se consideró la solubilidad de la fase menos concentrada en iodo.

Tabla 2: Solubilidad (en mmols.dm⁻³) de iodo en agua y energía libre de Gibbs estándar del equilibrio de solubilidad

T (°C)	S	S*	ΔG° (kJ/mol)
25	1.324	1.306	-16.57
50	2.797	2.748	-15.95
80	8.86	8.71	-14.02
100	17.5	17.2	-12.68
112.3	28.4	28.0	-11.53
130	42.5	41.9	-10.70
150	67.0	66.2	-9.61
170	104.4	103.3	-8.42
190	170.2	168.7	-6.89
206.7	259.5	257.7	-5.44

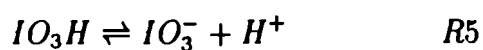
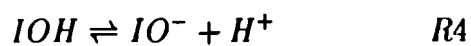
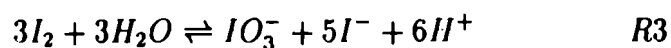
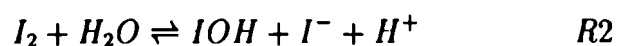
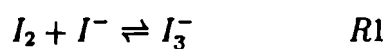
1

¹*) corregida por la reacción



B.1.2 Hidrólisis del I_2 y especiación en agua

El iodo participa en una serie de reacciones en solución acuosa que llevan a la posible formación de diversas especies iónicas y no-iónicas. A los efectos de estimar la especiación en la región cercana al electrodo pared-tubo, donde se produce la oxidación de $I^-(aq)$ a $I_2(aq)$, hemos considerado los siguientes equilibrios:



a los que se agregan las reacciones de disociación del $NaHSO_4$ utilizado como electrolito soporte y la autoprotólisis del agua:

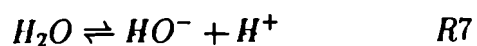
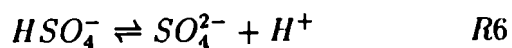


Tabla 3: Coeficientes de la ecuación 7.1

Equilibrio	a	b (K)	c (K ²)	d (K ⁻¹)	e	Ref.
1	7.355	555.0	---	---	-2.575	[6]
2	-19.441	-604.93		0.003070		[7]
3	631.24	-42304	---	---	-216.73	[7]
4	-526.75	29688	-2.0468.10 ⁶	-0.089649	35.543	[7]
5	21.589	-657.45			-8.158	[7]
6	56.889	-2307.9	---	-0.006473	-19.8858	[8]

Las constantes de equilibrio de estas reacciones en función de la temperatura son conocidas y pueden expresarse en forma genérica en la siguiente forma:

$$\log K_i = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + dT + e \log T \quad (1)$$

excepto para la autoprotólisis del agua, donde es necesario agregar un termino adicional que contiene la densidad del agua[103]. Así,

$$\log K_7 = -4.098 - \frac{3245.5}{T} + \frac{2.2362 \cdot 10^5}{T^2} - \frac{3.984 \cdot 10^7}{T^3} + \left(13.957 - \frac{1262.3}{T} + \frac{8.5641 \cdot 10^5}{T^2}\right) \log d_w \quad (2)$$

donde T es la temperatura en Kelvin y d_w la densidad del agua. Para los restantes equilibrios los valores de los coeficientes de la ecuación B.1 se resumen en la Tabla 3.

El sistema de ecuaciones representado por las constantes de equilibrio de las reacciones R1-R7 junto con los correspondientes balances de masa y de carga se resolvió utilizando un método iterativo de Newton-Raphson. Los resultados que se muestran a continuación corresponden a las condiciones típicas de las medidas electroquímicas.

En las condiciones de acidez de las experiencias (pH entre 1 y 2) la reacción R3

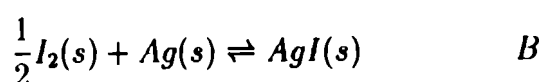
de desproporción del yodo a iodato tiene una constante de equilibrio muy pequeña y no contribuye a la especiación, mientras que la reacción R2 de desproporción a IOH solo contribuye en forma apreciable a alta temperatura. El IOH generado por esta reacción es muy débil y la reacción R4 no contribuye a la formación de IO^- .

En resumen, la especiación de la solución acuosa cerca del electrodo pared-tubo está regulada fundamentalmente por el equilibrio R1 de formación del ion triioduro. La concentración de I_3^- será máxima a una cierta distancia del electrodo, dado que sobre la superficie del mismo la concentración de $\text{I}^-(\text{aq})$ será nula, mientras que la concentración de $\text{I}_2(\text{aq})$ es máxima sobre el electrodo y decae a zero a través de la capa límite.

B.1.3 Potencial de equilibrio de la cupla I^-/I_2

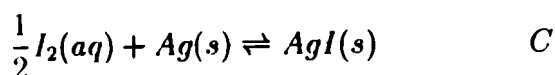
El potencial estándar de la cupla I^-/I_2 en función de la temperatura puede calcularse a partir de la siguiente información disponible:

- 1) ΔG° del equilibrio (A) de disolución del yodo.
- 2) ΔG° de la reacción



obtenido a partir del $\Delta G^\circ(298 \text{ K})$ de formación de $\text{AgI}(\text{s})$ y las capacidades caloríficas de las especies que intervienen en la reacción[107] (ver Tabla 4).

Así, es posible obtener el ΔG° de la reacción



como

Tabla 4: Capacidades caloríficas de I₂, Ag y AgI

Especie	Temperatura (K)	C _p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
I ₂ (s)	298-386.8	40.12 + 0.0498.T
I ₂ (l)	386.8-456	80.3
I ₂ (g)	>456	37.2
Ag(s)	298-1234	21.30+0.00853.T+1.51.10 ⁵ T ⁻²
AgI(s,α)	298-423	24.35+0.1008.T
AgI(s,β)	>423	56.5

$$\Delta G_C^o = \Delta G_B^o - \frac{1}{2} \Delta G_A^o = -F(E_{I_2/I^-}^o - E_{AgI/Ag}^o) \quad (3)$$

3) El $E_{AgI/Ag}^o$ medido por Kortum y Haussermann[108], permite obtener finalmente los valores de E_{I_2/I^-}^o que se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Energía libre de Gibbs de formación de AgI(s) y potenciales estándar de las cuplas AgI/Ag y I₂/I⁻

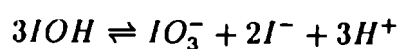
T (K)	$-\Delta G_{f,AgI}^o$ (kJ/mol)	ΔE_C^o (mV)	$-E_{AgI/Ag}^o$ (mV)	E_{I_2/I^-}^o (mV)
298.15	74.688	773.99	151.97	622.02
323.15	74.714	774.25	161.71	612.54
373.15	73.785	764.62	192.20	572.42
423.15	72.998	756.47	238.2	518.3
473.15	71.839	744.46	307.0	437.5

B.1.4 Cinética de las reacciones del yodo en agua

La desproporción del I₂ en IOH y I⁻ (reacción R2) ha sido estudiada por Eigen y Kustin[109], concluyendo que es relativamente rápida. Los valores de las constantes

de velocidad para las reacción directa e inversa son $k_1 = 3 \text{ s}^{-1}$ y $k_{-1} = 4,4 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, a 293 K.

La desproporción a iodato y ioduro:



presenta según Li y White[110] una ley cinética con un término dependiente de la concentración de ioduro, es decir

$$\frac{d[IO_3^-]}{dt} = \frac{1}{3}k_{2a}[IOH]^2 + \frac{1}{3}k_{2b} \frac{[IOH]^2[I^-]}{[HO^-]} - k_{-2}[IO_3^-][I^-][H^+]^2 \quad (4)$$

donde $k_{2a} = 0.05 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{2b} = 1.7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{-2} = 400 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ a 298 K.

Por otra parte, Thomas *et al.*[111] proponen la expresión

$$\frac{d[IO_3^-]}{dt} = \frac{1}{3}k_{2a}[IOH]^2 + \frac{1}{3}k_{2b}[IOH][IO^-] - k_{-2}[IO_3^-][I^-]^2[H^+]^2 \quad (5)$$

donde los valores de las constantes de velocidad son $k_{2a} = 250 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{2b} = 120 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{-2} = 3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-4} \text{ s}^{-1}$ a 298 K.

Palmer y Lietzke[112] han analizado estas expresiones y concluyen que a bajos pH los dos esquemas llevan a similares resultados: la reacción de hidrólisis R2 se completa en menos de 1 segundo, mientras que la desproporción a iodato es mucho más lenta.

La velocidad de la reacción R1 de formación de triioduro es mucho más grande que las anteriores.

B.2. Sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_3^+$

B.2.2 Especiación del Fe^{2+} e Fe^{3+} en soluciones acuosas conteniendo sulfato

La especiación de Fe^{2+} e Fe^{3+} en soluciones acuosas conteniendo sulfato a 25°C puede calcularse a partir de las constantes de formación reportadas en la literatura[113], que se resumen en la Tabla 6

Tabla 6: Constantes de formación de complejos hierro-sulfato

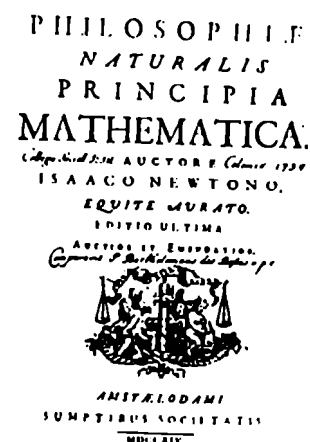
Ion	Complex	log Q
Fe^{2+}	FeSO_4	2.20
Fe^{3+}	FeSO_4^+	4.04
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	5.38

En las condiciones de concentración y pH de nuestras experiencias la especiación es la indicada en la Tabla 7

Tabla 7: Especiación de Fe^{2+} e Fe^{3+} en soluciones con sulfato

Especie	pH = 1.5	pH = 0.5
Fe^{2+}	7.1%	22.3%
FeSO_4	92.9%	77.7%
Fe^{3+}	<0.1%	0.3%
FeSO_4^-	35.6%	67.3%
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	64.4%	32.4%

Los complejos de Fe^{2+} e Fe^{3+} con HSO_4^- no fueron considerados en la especiación.



Bibliografía

- [1] D.D. Macdonald. *Corrosion*, 1978, 34:75.
- [2] D.D. Macdonald, A.C. Scott, and P. Wentreck. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128:250.
- [3] S. Huang, K. Daehling, T.E. Carleson, M. Abdel-Latif, P. Taylor, C. Wai, and C. Popp. *Supercritical Fluid Science and Technology*. 1989.
- [4] J. Wojtowicz and B.E. Conway. *J. Electroanal. Chem. B*, 1967, 13:333.
- [5] J. McBreen, W.E. O'Grady, and R. Richter. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, page 1215.
- [6] A.J. Ellis and G.J. Hills. *Proc. Society of Analytical Chemistry Conference*. Nottingham, England, 1965.
- [7] G.J. Hills. *Talanta*, 1965, 12:1317.
- [8] V.M. Tsionskii and Kriksunov. L.B. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 204:131.
- [9] L.I. Krishtalik. *Proceedings of the conference Condensed Matter Physics Aspects of Electrochemistry*. 1990.
- [10] V.M. Tsionskii, L.B. Kriksunov, and L.I. Krishtalik. *Electrochim. Acta*, 1991, 36:411.
- [11] A.C. McDonald, F.F. Fan, and A.J. Bard. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90:196.
- [12] W.M. Flarsheim, Y. Tsou, I. Trachtenberg, K.P. Johnston, and A.J. Bard. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90:3857.

- [13] Liu Chong-yang, S.R. Snyder, and A.J. Bard. *J.Phys.Chem. B*, 1997, 101:1180.
- [14] Z.Ňagy and N.C. Hung. *J.Electrochem.Soc.*, 1987, 134:2215.
- [15] Z.Ňagy, N.C. Hung, and R.M. Yonco. *J.Electrochem.Soc.*, 1989, 136:895.
- [16] L.A. Curtiss, J.W. Halley, J. Hautmann, Z. Hung, N.C.andŇagy, Y.J. Rhec, and R.M. Yonco. *J.Electrochem.Soc.*, 1991, 138:2032.
- [17] Randles J.E.B. *Trans. Faraday Soc.*, 1952, 48:828.
- [18] M. J. Weaver. *J. Phys. Chem.*, 1979, 83:1748.
- [19] Conway B.E. and MacKinnon D.J. *J.Electrochem. Soc.*, 1969, 116:1665.
- [20] Conway B.E. and MacKinnon D.J. *Trans. Faraday Soc.*, 1969, 73:1665.
- [21] Sepa D.B., Vojnovic M.V., Stojanovic M., and Damjanovic A. *J.Electrochem.Soc.*, 1987, 134:845.
- [22] Kirowa-Eisner E., Rosenblum M., Schwarz M., and Gilcadi E. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 410:189.
- [23] C.M.A. Brett and A.M. Oliveira Brett. *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. 1995.
- [24] H. Matsuda. *J.Electroanal.Chem.*, 1967, 15:109.
- [25] D.T Chin and C.H. Tsang. *J.Electrochem.Soc.*, 1978, 125:1461.
- [26] R.J. Fernández Prini, H.R. Corti, and Japas M.L. *High Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties*. 1992.
- [27] J.S. Gallagher and L. Haar. *NBS Standard Reference Database 10 Steam Tables*. U.S. National Bureau of Standards - National Engineering Laboratory Thermophysics Division, 1985.
- [28] H. Schlichting. *Boundary-Layer Theory*. 1968.

- [29] K.J. McNaughton and C.G. Sinclair. *J.Fluid. Mech.*, 1966, 25:367.
- [30] J.W. Gauntner, J.N. Livingood, and P. Hrycak. *NASA TN D5652*, 1970.
- [31] I Tani and Y. Komatsu. *Proceedings of the Eleventh International Congress of Applied Mechanics*. 1966.
- [32] F. Homann. *Forschg.Ing.-Wes.*, 1936, 7:1.
- [33] N. Froessling. *Lunds.Univ.Arsskr.N.F.Avd.2*, 1940, 35.
- [34] M.B. Glauert. *J.Fluid.Mech.*, 1956, 1:625.
- [35] M.T. Scholtz and O. Trass. *A.I.Ch.E. Journal*, 1970, 16:90.
- [36] M.T. Scholtz and O. Trass. *A.I.Ch.E. Journal*, 1970, 16:82.
- [37] M.T. Scholtz. *Ph.D. Dissertation Univ.Toronto*, 1965.
- [38] M.T. Scholtz and O. Trass. *A.I.Ch.E. Journal*, 1963, 9:548.
- [39] J. Yamada and H. Matsuda. *J. Electroanal. Chem.*, 1973, 44:189.
- [40] H. Matsuda. *J.Electroanal.Chem.*, 1968, 16:153.
- [41] W.J. Albery and C.M.A. Brett. *J. Electroanal. Chcm.*, 1983, 148:201.
- [42] W.J. Albery and C.M.A. Brett. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 148:211.
- [43] W.J. Albery and S. Bruckenstein. *J.Electroanal.Chem.*, 1985, 156:1.
- [44] J.V. Macpherson, S. Marcar, and P.R. Unwin. *Anal.Chém.*, 1994, 66:2175.
- [45] J.V. Macpherson, M.A. Beeston, and P.R. Unwin. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 1995, 91:899.
- [46] Randles J.E.B. *Canadian Journal of Chem.*, 1959, 37:238.
- [47] T. Iwasita, Schmickler W., Herrmann J., and Vogel U. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130:2026.

- [48] R. Parsons. page 7, 1970.
- [49] D.J.G. Ives and G.J. Janz. *Reference Electrodes: Theory and Practice*. 1961.
- [50] D.T. Sawyer and J.L. Roberts Jr. *Experimental Electrochemistry for Chemists*. 1974.
- [51] Bard, A.J and Faulkner, L.R., *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, 1980.
- [52] H.J. White, J.V. Sengers, D.B. Neumann, and Bellows J.C. *Physical Chemistry of Aqueous Systems: Meeting the Needs of Industry. Proceedings of the 12 th International Conference on the Properties of Water and Steam*. 1995.
- [53] P.G. Hill. *J.Phys.Chem.Ref.Data*, 1990, 19:1233.
- [54] J.T.R. Watson, R.S. Basu, and J.V. Sengers. *J.Phys.Chem.Ref.Data*, 1980, 9:1255.
- [55] G. Grube. *Z. f. Elektrochem.*, 1914, 20:340.
- [56] A. Regazzoni, P. Morando, and Blesca M.A. *Chemical Dissolution of Metal Oxide*. CRC press, 1993.
- [57] Henderson M.P., Miasek V.I., and Swaddle T.W. *Canadian Journal of Chem.*, 1971, 49:317.
- [58] Toren E.C. and Driscoll C.P. *Anal. Chem.*, 1966, 38:872.
- [59] Vetter K.J. *Z. Phys. Chem.*, 1952, 199:22.
- [60] Vetter K.J. *Z. Phys.Chem.*, 1952, 199:285.
- [61] Newson J.D. and Riddiford A.C. *J. Electrochem. Soc.*, 1961, 108:695.
- [62] Dane L.M., Janssen L.J. J., and Hoogland J. G. *Electrochimica Acta*, 1968, 13:507.
- [63] K. Krynicki, C.D. Green, and D.W. Sawyer. *Faraday Dissc.*, 1979, 76:199.

- [64] R. Zwanzig. *J.Chem.Phys.*, 1970, 52:3625.
- [65] A.F. Gil, L. Galicia, and I. Gonzalez. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 417:129.
- [66] H.R. Corti, D. Laría, and L.N. Trevani. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, 1996, 92:91.
- [67] J.R. Quint and Wood R.H. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89:380.
- [68] R. H. Wood and J.R. Quint. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93:936.
- [69] T.G. Spiro, A. Revesz, and J. Lee. *J.Am. Chem.Soc.*, 1968, 90:4000.
- [70] A. Dadgar, D. Khorsandi, and G. Atkinsons. *J.Phys. Chem.*, 1982, 86:3829.
- [71] H.R. Corti and D.A. Palmer. 1997.
- [72] Jr.W.T. Lindsay. *EPRI Report S146-1*, 1980.
- [73] J.M. Wright, W.T Lindsay, Jr., and T.R. Druga. *Westinghouse Report WAPD-TM-204*, 1961.
- [74] C. Liu and Jr.W.T. Lindsay. *J.Solution Chem.*, 1972, 1:45.
- [75] Y. Marcus. *Ion Solvation*. John Wiley, 1970.
- [76] O.Y. Samoilov. *Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and the Hydration of Ions*. Consultants Bureau, New York, 1965.
- [77] J.R. Fischer and H.L. Barnes. *J.Phys.Chem.*, 1972, 76:90.
- [78] B.S. Smolkayov and G.A. Veselova. *Elektrokhimiya*, 1975, 11:700.
- [79] T.E. Mallouk, V. Cammarata, A. C. Joseph, and M.S. Wrighton. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90:2150.
- [80] A.E. Stearn and H. Eyring. *J.Phys.Chem.*, 1940, 44:955.
- [81] G.J. Hills. *Chemical Physics of Ionic Solutions*. B.E.Conway and R.G.Barradas; John Wiley, 1966.

- [82] A. Geiger. *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.*, 1981, 85:52.
- [83] M.R. Reddy and M. Berkowitz. *J.Chem.Phys.*, 1988, 88:7104.
- [84] B.E. Conway. *Modern Aspects of Electrochemistry*, volume 16. 1985.
- [85] Z. Galus and R.N. Adams. *J.Phys.Chem.*, 1963, 67:866.
- [86] D.H. Angell and T. Dickinson. *J.Electroanal.Chem.*, 1972, 35:55.
- [87] H. G. Boehmann and W. Vielstich, *Electrochimica Acta*, 1988, 33:805.
- [88] H.P. Stout and J.N. Agar. *Trans. Faraday Soc.*, 1945, 41:64.
- [89] J.O'M. Bockris and R. Parsons. *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 45:916.
- [90] J.O'M. Bockris, R. Parsons, and H. Rosenberg. *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 47:766.
- [91] Yeager E, D. Scherson, and B. Simic-Glavaski. *The chemistry and Physics of Electrocatalysis*. 1984.
- [92] H.P. Stout and J.N. Agar. *Trans. Faraday Soc.*, 1947, 1:84.
- [93] E.J. Calvo. *Comprehensive Chemical Kinetics*. 1986.
- [94] A. B. Thomas and Brodd R.J. *J.Phys.Chem.*, 1964, 68:3363.
- [95] F.V. Molina and D. Posadas. *Electrochim. Acta*, 1988, 33:661.
- [96] Agarwal H. P. *J.Electroanal. Chem.*, 1963, 5:236.
- [97] Bockris J.O'M., R.J. Mannan, and Damjanovic A. *J. Chem. Phys.*, 1968, 48:1898.
- [98] Randles J.E.B. *Trans. Faraday Soc.*, 1952, 48:937.
- [99] R.F. Lane and A. T. Hubbard. *J. Phys. Chem.*, 1975, 79:808.
- [100] E.R. Vago and E.J. Calvo. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 388:161.

- [101] L. Haar, J.S. Gallagher, and Kell.G.S. *NBS/NRC Steam Tables*. Washington, D.C., 1984.
- [102] A. Seidell. *Solubilities of Inorganic and Metallic Organic Compounds*, volume 2. Amer.Chem.Soc., 1965.
- [103] W.L. Marshall and E.U. Franck. *Water and Steam*. Pergamon Press, 1980.
- [104] L. Ashton, H.R. Corti, and D.J. Turner. *Proc.Specialists Workshop on Iodine Chemistry in Reactor Safety; Harwell Report AERE R-11974*, 1985, page 11.
- [105] D.A. Palmer, R.W. Ramette, and R.E. Mesmer. *J.Nuc.Materials*, 1985, 157:375.
- [106] W.L. Marshall and E.V. Jones. *J.Phys.Chem.*, 1966, 70:4028.
- [107] Bulletin 476 y 605. 1963.
- [108] G. Kortum and W. Haussermann. *Ber.Bunsenges Phys.Chem.*, 1965, 69:594.
- [109] M. Eigen and K. Kustin. *J.Am.Chem.Soc.*, 1962, 84:1355.
- [110] C.C. Li and C.F. White. *J.Am.Chem.Soc.*, 1943, 53:335.
- [111] T.R. Thomas, D.T. Pence, and R.A. Hasty. *J.Inorg.Nuc.Chem.*, 1980, 42:183.
- [112] D.A. Palmer and M.H. Lietzke. *Radiochim.Acta*, 1982, 31:37.
- [113] R.M. Smith and A.E. Martell. *Critical Stability Constants*, volume 4. Plenum Press-New York, 1979.

*... debes amar el tiempo de los intentos,
debes amar la hora que nunca brilla
y sino no pretendas tocar lo cierto ...*

*... debes amar la arcilla que da tus manos
debes amar tu arena hasta la locura
y sino no la emprendas que será en vano*

Silvio Rodriguez.